

Defekter og transport i WO_3

En studie av defektstrukturen til WO_3 via DFT-modellering og elektrisk karakterisering

Marit Norderhaug



Masteroppgave ved Fysisk Institutt, under programmet
Materialer, Energi og Nanoteknologi

UNIVERSITETET I OSLO

03.06.2013

© Marit Norderhaug

2013

Defekter og transport i WO_3

Marit Norderhaug

<http://www.duo.uio.no/>

Trykk: Reprosentralen, Universitetet i Oslo

Sammendrag

WO₃ er en n-leder som er mye studert for den elektrokromiske effekten, der materialet skifter farge ved tilførsel av ioner og elektroner. Mekanismen bak er ikke fullstendig kjent, og det hersker uenighet om høy konsentrasjon av oksygenvakanser er vesentlig for dette, eller om oksygenunderstøkiometri heller gir skjærplan i strukturen. Protonledningsevne er det derimot ikke fokusert på i tidligere arbeider, til tross for at protontilførsel kan bidra til den elektrokromiske effekten. I dette arbeidet er derfor defektstrukturen til WO₃ foreslått, utfra en omfattende litteraturstudie, elektrisk karakterisering og *DFT*-beregninger.

Fra modellering av relevante punktdefekter i ulike ladningstilstand ble dannelse av oksygenvakanser og protoner spådd å være mest gunstig, avhengig av temperatur, atmosfære og beregningsmetoder. Defektkonsentrasjoner ved høyere temperaturer og ulike betingelser ble tilpasset fra *DFT*-resultatene med termodynamisk data. Med hybridfunksjonalberegninger ble det i tillegg funnet at graden av lokaliserte elektrontilstander blir påvirket av vakansposisjoner i strukturen.

Ledningsevнемålinger som funksjon av pO₂ og temperatur ble utført på tabletter av WO₃. Ved 400 °C ble en pO₂-avhengighet på $-\frac{1}{3}$ observert. Det ble antatt at ledningsevnen her reflekterer elektronkonsentrasjonen, kompensert av delvis ioniserte oksygenvakansklustere, (2*v*_o)^{**}. Ved høyere temperaturer er avhengigheten mindre, og kan forklares med isolerte oksygenvakanser og elektroner.

Ved bytte fra tørr til våt gass skjedde en prosess der ledningsevnen først sank, før den steg til en noe høyere verdi enn den opprinnelige. Dette kan tyde på en delvis hydratisering av materialet, der det først må skje en strukturendring som åpner for hydratisering, eller som er avhengig av treg ionetransport.

På bakgrunn av studien kan den elektrokromiske effekten forklares ved at ledningsevnen opprinnelig skjer ved en ikke-aktivert eller kun delvis aktivert mekanisme, mens dannelse av oksygenvakanser vil kunne gi mer lokaliserte tilstander. Etter hvert antas det at polarontilstander oppstår, ved tilførsel av elektroner og stabiliserende ioner vil materialet da kunne oppnå en fargeeffekt ved polaronfangning. Skjærplan vil stabilisere dette, da strukturendringen gir med stabile polarontilstander.

Forord

Oppgaven er utført som en del av masterstudiet i Materialer, Energi og Nanoteknologi, på gruppen for faststoff elektrokjemi, under Senter for Materialvitenskap og Nanoteknologi, i perioden august 2011 til juni 2013.

Arbeidet består av en eksperimentell og en teoretisk del. For oversiktens skyld blir metoder og resultater separert i ulike kapitler for teoretisk og praktisk innhold, men hensikten er felles for hele oppgaven, og i oppgavens diskusjonsdel vil begge deler bli benyttet for å trekke konklusjoner om materialets defektkjemi.

Jeg vil benytte anledningen til å takke min hovedveileder Truls Norby som ga meg en særdeles interessant oppgave og bidro til engasjerende diskusjoner, og medveileder Liv-Elisif Kalland for interessante diskusjoner og god hjelp underveis. Jeg vil også rette en spesiell takk til Tor Bjørheim for å bidra med spennende ideer til DFT-modellering, og for all hjelp til utførelse og tolkning, og til Kingsley Iwu for hjelp med utvelgelse av syntesemetoder, og for spennende diskusjoner om WO_3 og relaterte materialer. Jeg vil også takke mine veiledere samt Einar Vøllestad og Andreas Løken, som alle tok seg tid til å gå igjennom deler av oppgaven og ga meg gode tilbakemeldinger. En ekstra takk til Anna Magraso Sola for å alltid ha tid til spørsmål og diskusjoner. Jeg vil også takke resten av masterstudentene på gruppa for to flotte år, med mye godt samarbeid og samtaler. En stor takk er også rettet til resten av forskningsgruppa, en gjeng flotte mennesker som alle har hjulpet til med glede om det har vært nødvendig, og som bidrar til et flott faglig og sosialt miljø..

Til slutt vil jeg takke familie og venner for all støtte underveis, og min kjære samboer Michael Getz for å alltid være der for meg, og for all hjelp og støtte.

Innholdsfortegnelse

1	Introduksjon	1
1.1	Mål og metode	2
2	Teori	3
2.1	Defektkjemi	3
2.1.1	Defekter i krystallinske materialer	3
2.1.2	Skjørplandefekter	4
2.1.3	Dannelse av defekter	4
2.2	Ledningsevne og impedans	8
2.2.1	Elektrisk ledningsevne	9
2.2.2	Impedansspektroskopi	10
2.2.3	Ledningsevнемålinger	13
2.2.4	Van der Pauw-oppsett	13
2.2.5	Elektrokromisme	14
2.3	Strukturelle karakteriseringsmetoder	14
2.3.1	Røntgendiffraksjon (XRD)	14
2.3.2	Sveipelektronmikroskopi (SEM)	15
2.4	Kvantemekanisk modellering	16
2.4.1	Mangepartikkelproblemet	16
2.4.2	Tetthetsfunksjonalteori (DFT)	17
2.4.3	Exchange-korrelasjonsfunksjonaler	19
2.4.4	Basisfunksjoner	20
2.5	Defektberegninger med DFT	21
3	Litteratur	25
3.1	Struktur	25
3.1.1	Støkiometriske WO ₃ -strukturer	25
3.1.2	Understøkiometriske faser av WO _{3-x}	27
3.1.3	Avdamping av WO ₃	30
3.2	Elektriske egenskaper	30
3.2.1	Elektrokromisme i WO ₃	31
3.2.2	Ledningsevнемålinger	35
3.2.3	Defekter, strukturendringer og elektrisk ledningsevne	38

3.3	DFT-beregninger	41
3.3.1	DFT-studier av WO_3	41
3.3.2	DFT-studier av WO_{3-x}	43
3.3.3	GGA+U	45
4	Eksperimentelt.....	47
4.1	Prøvepreparering	47
4.1.1	Syntesemetoder	47
4.1.2	Sintringsmetoder	47
4.1.3	Sliping og videre preparering	49
4.2	Strukturell karakterisering	50
4.2.1	XRD	50
4.2.2	SEM.....	50
4.3	Elektriske målinger.....	51
4.3.1	Oppsett og apparatur	51
4.3.2	Ledningsevnmålinger og impedanssveip	53
4.3.3	Feilkilder og usikkerhet.....	54
5	Beregningsmetoder.....	57
5.1	Vienna Ab-initio Simulation Package	57
5.1.1	Basissett og exchange-korrelasjon	57
5.1.2	Konvergens og valg av beregningsparametere.....	58
5.2	Modellering av defekter i krystallinske materialer.....	59
5.2.1	Supercelle	59
5.2.2	Kjemisk potensial.....	60
5.2.3	Bestemmelse av båndgap og Fermi nivå.....	61
5.2.4	Defektposisjoner.....	61
6	Beregningsresultater.....	63
6.1	Modellering av grunntilstanden for ulike faser	63
6.2	Defektmodellering	67
6.2.1	Hydrogendefekter.....	67
6.2.2	Oksygenvakanser	72
6.2.3	Oksygeninterstitielle.....	73
6.2.4	Wolframvakanser	75
6.2.5	Wolframinterstitielle	76

6.3	Dannelsesenergidigrammer ved ulike betingelser	77
6.3.1	Hydratiseringsentalpi	79
6.4	Utregnet elektronøytralitet og likevektsberegninger	79
6.5	GGA + U	81
6.6	Hybridfunksjonaler	84
6.6.1	Strukturrelaksering med HSE	84
6.6.2	Oksygenvakansklustere	86
6.6.3	Protoner og hydratisering	88
7	Ekperimentelle resultater	89
7.1	Strukturell karakterisering	89
7.1.1	Spark Plasma-sintret prøve, utgangspunkt for SPS1, SPS2 og SPS3	89
7.1.2	Hotpresset prøve	94
7.1.3	Karakterisering av SPS1 etter måling – elektrodereaksjoner	100
7.2	Ledningsevne målinger	101
7.2.1	HP1: Ledningsevne målinger som funksjon av temperatur	102
7.2.2	HP1: Effekt av våt og tørr gass	104
7.2.3	HP1: Ledningsevne målinger som funksjon av pO_2	105
7.2.4	SPS1, SPS2 og SPS3: Ledningsevne som funksjon av temperatur	106
7.2.5	SPS2: Ledningsevne som funksjon av pO_2	109
7.2.6	Dekovoluttering av impedanssveip på SPS2	109
8	Diskusjon	113
8.1	Defekter i WO_3	113
8.1.1	Adskilte oksygenvakanser	113
	Vakansklustere	114
8.1.2	Skjærplan	116
8.1.3	Protoner	117
8.1.4	Andre defekter	118
8.2	Ledningsevne målinger	119
8.2.1	Temperaturavhengigheter i tørr argon	119
8.2.2	Endringer i prøven ved vannopptak	121
8.2.3	Forskjell mellom SPS-prøvene og HP-prøven	121
8.3	Strukturendringer ved oksidasjon av redusert fase	122
8.4	DFT-beregninger	123

8.4.1	Usikkerheter ved DFT-beregninger med GGA og GGA+U på WO ₃	123
8.4.2	Strukturelaksring av den perfekte strukturen med HSE.....	124
8.4.3	Defektberegninger med HSE	124
8.5	Defektmodell for WO ₃	125
8.6	Mulige mekanismer for elektrokromisme	126
9	Konklusjon	129
9.1	Videre arbeid	130
	Litteraturliste	131
	Vedlegg A – Utregning av pO ₂ -avhengighet for et generelt vakanscluster	135

1 Introduksjon

Defekter har stor påvirkning på de elektriske og optiske egenskapene til krystallinske materialer, og introduksjon av ladede defekter vil kunne føre til økt elektronisk eller ionisk transport. For å kunne utnytte og forbedre egenskapene til funksjonelle oksider mot ulike bruksområder kreves det derfor en grunnleggende forståelse av defektstrukturen til de aktuelle materialene.

Et viktig bruksområde for funksjonelle oksider er energikonvertering. Vi lever i en tid der klimaproblemene gjør seg stadig mer gjeldende, det er derfor nødvendig med kostnadseffektive og fornybare energikilder. Brenselceller konverterer kjemisk energi til elektrisitet ved tilførsel av brensel. Brenselceller som går på hydrogengass er spesielt ettertraktet, ettersom avfallsproduktet etter forbrenning kun er rent vann. Hydrogenbrenselet kan fremstilles fra naturgass, eller ved å splitte vann, men ved å bruke naturgass som inneholder H_2 dannes det avfallsprodukter som er sterkt forurensende, mens vannsplitting er en energikrevende prosess.

For å kunne bruke hydrogenbrensel i stor skala er det derfor viktig å forbedre produksjonsmetodene for brensel. Til dette vil forskning på nye materialer være hensiktsmessig. For eksempel kan oksider med en kombinasjon av elektronisk og protonisk ledningsevne benyttes i gasseparasjonsmembraner. Slik kan man rense naturgass for de forurensende stoffene for å få rent hydrogenbrensel. Vannsplitting er mer gunstig på sikt, ettersom dette ikke krever utvinning av naturgass. Dette kan gjøres på en miljøvennlig måte ved å benytte oksider som ved bestråling av UV-lys kan splitte vann ved hjelp av fotokatalytisk effektⁱ. Ved bredere forståelse av defekters innvirkning på den fotokatalytiske effekten, vil man kanskje kunne forbedre effektiviteten av disse, slik at det blir et reelt alternativ til annet brensel.

WO_3 er en n-ledende halvleder med perovskittstruktur der A-kationet mangler. Materialet har tidligere blitt vist å ha en rekke interessant optiske og elektriske egenskaper¹. Flere perovskitter viser god protonledningsevne, selv om det ikke er rapportert om dette for rent WO_3 . Om man kan få en betydelig protonledningsevne i materialet vil det sammen med den

ⁱ *Fotokatalytisk effekt* er når et materiale absorberer stråling, og danner frie radikaler via en fotoindusert eksitasjon, slik at et elektron-hullpar dannes. Ved fotokatalytisk vannsplitting fører UV-lys til en slik eksitasjon, som splitter vannet til hydrogen- og oksyngass.

gode n-ledningsevnen kunne gi en blandet ionisk og elektronisk leder, som kan brukes i blant annet hydrogenseparasjonsmembraner. WO_3 viser i tillegg fotokatalytisk effekt. Materialet viser også god elektrokromisk effekt, som er hovedårsaken til at det er grundig studert. De optiske egenskapene til WO_3 endres ved tilførsel av spenning og protoner eller små metallioner². Dette gjør at filmer av materialet reversibelt kan endre farge fra blank til mørk blå ved et knappetrykk. Ved å legge tynne filmer av WO_3 på vinduer vil dette kunne minke behovet for nedkjøling av bygninger betraktelig. Dette er en mye studert effekt, men den eksakte mekanismen bak er fortsatt ukjent^{1, 2}.

En helhetlig studie av defektstruktur og transport i WO_3 vil kunne gjøre det lettere å forbedre materialets egenskaper mot de ulike anvendelsene. Det kan også føre til økt forståelse av hvorfor de ulike egenskapene oppstår, slik at dette er lettere å forutsi i nye materialer. Det er blitt gjort noen beregninger på oksygenvakanser i materialet, som antas å være viktig for den elektrokromiske effekten. Det har derimot tidligere ikke vært fokusert på å studere protoner i materialet, selv om hydrogen kan inkorporeres i strukturen i relativt store mengder i materialets bronsestrukturer. Tilførsel av protoner er som nevnt over også en av faktorene som kan kreves for å få elektrokromisk effekt. Effekten av hydratisering på materialets egenskaper og defektstruktur bør derfor studeres mer inngående.

1.1 Mål og metode

Hovedmålet i oppgaven var å bestemme defektstrukturen i WO_3 utfra elektrisk karakterisering under ulike betingelser, og ved DFT-modellering av relevante defekter, med hovedvekt på protoner og oksygenvakanser. En bedre forståelse av defektstrukturen i WO_3 kan gjøre det mulig å fremstille et materiale med høy elektronisk og protonisk ledningsevne, med nok fotokatalytisk effekt til å effektivt splitte vann, eller med forbedret elektrokromisk effekt. En helhetlig studie er nødvendig for å danne et bilde av materialets evne til hydrogenopptak, og for å forstå innvirkningen oksygenvakanser har på materialets ledningsevne og transportegenskaper. Modelleringen er benyttet for å gi en bedre forståelse av de eksperimentelle resultatene. Sammenlikning av resultater fra to såpass ulike fremgangsmetoder vil kunne gi svært sikre svar om de samstemmer, og vil ellers kunne avsløre mulige svakheter ved modellene og tolkningsmetodene.

2 Teori

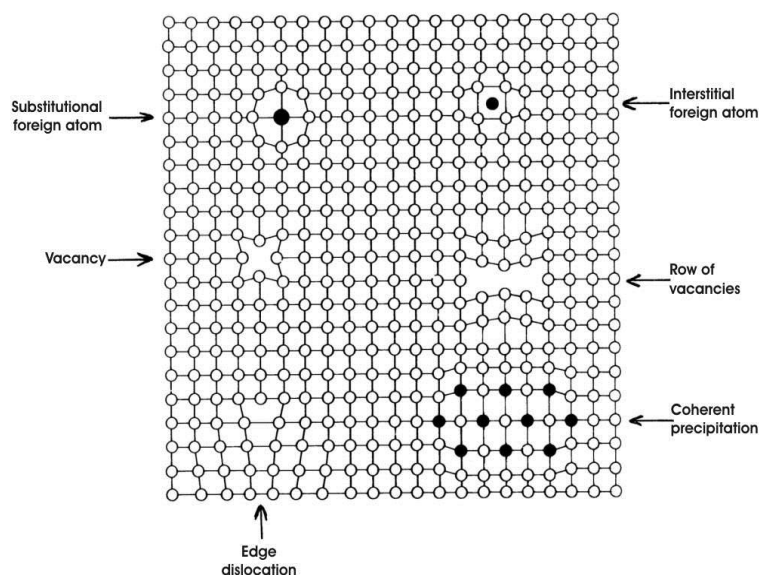
2.1 Defektkjemi

Defekter påvirker krystallinske materialers elektriske, magnetiske og optiske egenskaper, og særlig ledningsevnestudier brukes ofte for å karakterisere materialers defektstruktur. Defektsituasjonen i materialet beskrives med defektlikninger, disse beskriver kjemiske reaksjoner og transport av ladningsbærere mellom ulike gitterplasser. All defektkjemi- og diffusjonsteori i dette kapittelet er hentet fra Defects and Transport in Crystalline Solids av T. Norby og P. Kofstad³, om ikke annet er oppgitt. Teori for impedansspektroskopi er hentet fra Electrical Measurements av T. Norby⁴.

2.1.1 Defekter i krystallinske materialer

Krystallinske materialer kan ha avvik fra den perfekte strukturen i form av defekter. Punktdefekter, som er nulldimensjonale, kan skyldes at det mangler atomer på noen av gitterplassene i form av en vakans, at atomer har feil plass i strukturen, eller at det er ekstra atomer på interstitielle plasser. Defekter kan også være utbredt i flere dimensjoner, dette kan blant annet være dislokasjoner, korngrenser eller sammenføyninger av flere punktdefekter⁵. En defekt dannet av to eller flere punktdefekter kalles et defektcluster. Når oksygen og metallvakanser dannes samtidig i støkiometrisk forhold i et oksid, kalles dette Shottky-defekter, mens dannelse av oksygeninterstitiell fra oksygen på gitterplass, med en etterlatt vakans, er en anion-Frenkel-defekt. En rekke mulige defekter er vist i Figur 2. 1.

Punktdefekter beskrives i denne oppgaven med Kröger-Vink notasjon, der en effektiv positiv vakans, v , på oksygenplass, O, skrives som $v_O^{\bullet\bullet}$. Ladningen betegnes med $\bullet\bullet$ for effektivt dobbel positiv ladning, ettersom den ioniserte vakansen har to elektroner mindre enn oksygenets ladning på gitterplassen. Oksygen på interstitiell plass, i , som har tatt til seg to elektroner ekstra, skrives O_i'' , der, $''$, er to effektive negative ladninger. En anion-Frenkel-dannelse kan dermed skrives med en defektlikning med utgangspunkt i en vakant interstitiell plass, og et effektivt nøytralt oksygen på gitterplass: $O_O^x + v_i^x = O_i'' + v_O^{\bullet\bullet}$. Denne er balansert, ettersom alle gitterplasser, masse og ladning er bevart.



Figur 2. 1- Oversikt over noen mulige defekttyper i en krystall. Figuren viser både punktdefekter som vakanser og fremmede atomer (interstitielt og substitusjonelt), og assosierte defekter som vakansrad, kantdislokasjon og utfelling av sekundærfase⁵.

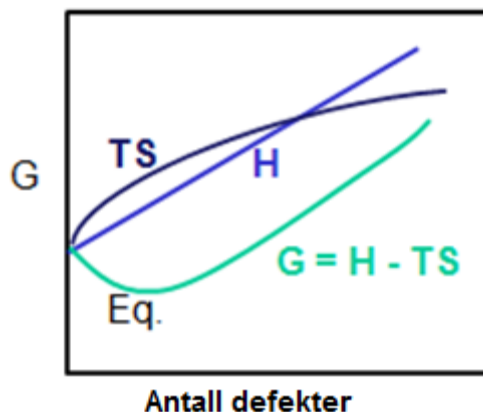
2.1.2 Skjærplandefekter

Krystallografiske skjærplan er en type todimensjonale defekter, som er påvist med elektronmikroskopi i oksider av blant annet vanadium og wolfram⁶. Understøkiometri av oksygen vil her føre til plan av kantdelende oktaedre i materialer der det vanligvis er hjørnedelende⁷. I oksider dannes i stedet ofte oksygenvakanser ved reduserende betingelser. Elektronene som dannes ved ionisering av disse kan bli delokaliserte ledningselektroner, eller lokalisert på metallkationet, M , som redusert M_M' . I krystallografiske skjærplanstrukturer (CS-strukturer) dominerer ikke enkle oksygenvakanser, de reduserte metallionene danner heller sentrum av kantdelende oktaedre. Dette gir fortsatt en elektrisk nøytral ladet krystall, ettersom den høyere koordineringen veier opp for den ekstra ladningen på metallet. Blokker av clustere med slike kantdelende oktaedre dannes med økende understøkiometri av oksygen, disse ligger langs faste plan i strukturen. Støkiometrien til CS-strukturene bestemmes av hvilke skjærplan som inngår, samt planavstanden mellom disse⁷.

2.1.3 Dannelse av defekter

Dannelse av defekter krever normalt energi i form av en positiv dannelsesentalpi, H , men det øker også uordenen, og dermed entropien S i strukturen. Entropien øker mest ved dannelse av de første defektene, som vist i Figur 2. 2. Ettersom Gibbs fri energi G er lik $H - TS$, der T er

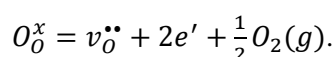
temperaturen, vil energiminimumet ved endelige temperaturer oppnås når energigevinsten ved dannelse av defekter overgår kostnaden. Dette vil alltid være tilfelle for en gitt konsentrasjon av defekter $n > 0$. Ved endelige temperaturer vil det dermed alltid finnes defekter i en krystall.



Figur 2. 2 - Gibbs fri energi G for dannelse av defekter, som en funksjon av defektkonsentrasjonen. Kurvene for H og TS viser at det koster energi å danne hver defekt i form av entalpi, men at dette samtidig er entropisk gunstig. Siden denne gevinsten er størst for de første defektene vil dermed dannelse av defekter være gunstig opp til en viss konsentrasjon. Dette gir at den mest gunstige tilstanden, med lavest G , oppnås ved en likevektsdefektkonsentrasjon større enn 0.

For å få en oversikt over defektstrukturen i et oksid, må alle defekter i materialet betraktes. Dette kan være kation og oksygendefekter, elektroniske defekter, proton-defekter og dopanter/urenheter.

For at en krystall skal være stabil må summen av alle ladninger i krystallen være lik null, alle defekter som dannes må altså kompenseres av andre defekter. Konsentrasjonen ganger ladningen til alle defektene må altså være lik for de positive og de negative, dette kalles materialets elektronøytralitet. For å bevare elektronøytraliteten kan ulike defektpar dominere ved ulike atmosfærer og temperaturer. Ved høy pO_2 vil det i mange materialer kunne dannes oksygeninterstitielle som kan kompenseres av hull. Ved lavere pO_2 dominerer ofte kun rent ioniske eller rent elektroniske defekter, slik at materialet har støkiometrisk komposisjon. Konsentrasjonene varierer ikke med pO_2 i dette området. Ved enda lavere pO_2 dannes det ofte oksygenvakanser, kompensert av elektroner. Fullt ioniserte oksygenvakanser dannes i et materiale ved at oksygen forlater overflaten som oksygen-gass, og etterlater en vakans og to frie elektroner, og kan beskrives med likningen:



2. 1

Ved lav pO_2 blir det som nevnt gunstig å danne oksygenvakanser, mens ved høy pO_2 vil reaksjonen reverseres. Sammenhengen mellom likevektsskonsentrasjonene til denne reaksjonen er gitt ved:

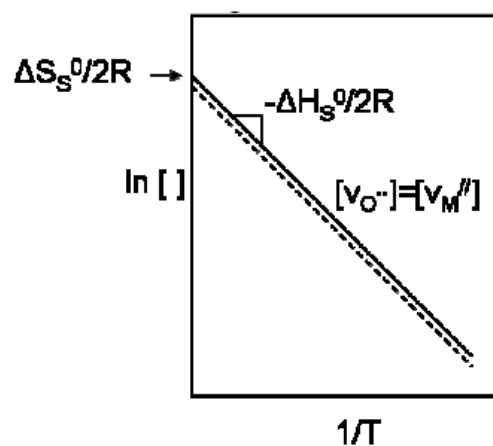
$$K_{v_o^{\bullet\bullet}} = [v_o^{\bullet\bullet}] n^2 pO_2^{-\frac{1}{2}} \quad 2.2$$

der K er likevektskonstanten. Likevektskonstanten avhenger av Gibbs fri energi for reaksjonen, ettersom denne gir hvor energetisk gunstig reaksjonen er:

$$K_{v_o^{\bullet\bullet}} = e^{\frac{-\Delta G}{RT}} = e^{\frac{\Delta S}{R}} e^{\frac{-\Delta H}{RT}}, \quad 2.3$$

$$\ln K_{v_o^{\bullet\bullet}} = \frac{\Delta S}{R} - \frac{-\Delta H}{RT}, \quad 2.4$$

der R er gasskonstanten, som i SI-enheter er $8,314472 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Likningene over gjelder for alle likevektskonstanter, ikke bare ved oksygenvakansdannelse. Temperaturavhengigheten til likevektskonstanten (likning 2. 4) kan vises i et Van' t Hoff plott, her vises \ln av likevektskonstanten mot $1/T$ (Figur 2. 3). Stigningstallet vil være proporsjonalt med ΔH , og skjæringspunktet med ΔS .



Figur 2. 3 -Van' t Hoff plott der \ln av ladningsbærerkonsentrasjonen, her for en elektronøytralitet der oksygenvakanser kompenseres av metallvakanser, plottes mot $1/T$. Konstantleddet vil her avhenge av entropien, mens stigningstallet gir entalpien⁵.

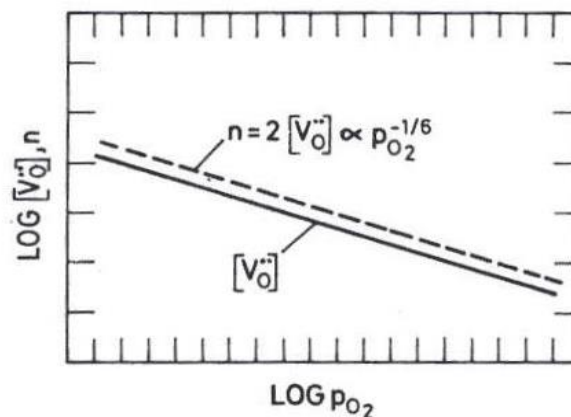
I et materiale der oksygenvakanser kompensert av elektroner dominerer, vil elektronøytraliteten være $n = 2[v_o^{\bullet\bullet}]$, og kan settes inn i likevektsuttrykket. Dette vil gi en defektkonsentrasjon som avhenger av det partielle oksyngasstrykket. I dette tilfellet avtar konsentrasjonene av vakanser og elektroner med økende pO_2 :

$$n = 2[v_O^{\bullet\bullet}] = (2K_{v_O^{\bullet\bullet}})^{\frac{1}{3}} p_{O_2}^{-\frac{1}{6}}. \quad 2.5$$

Denne sammenhengen kan plottes i et *Brouwer-diagram*. Et slikt diagram viser logaritmen av konsentrasjonen av ladningsbærere, mot logaritmen av p_{O_2} , som vist på figur 2.4. Stigningstallet til en linje i et slikt plott samsvarer med konsentrasjonens logaritmiske avhengighet av p_{O_2} , og vil være $-1/6$ ut ifra likning 2.5, som vist på figuren. Tilsvarende vil hull kompensert av oksygeninterstitielle, som krever opptak av oksygen, ha et stigningstall på $+1/6$. Ved ulike p_{O_2} , og i ulike materialer, kan forskjellige defektpar dominere og kompensere hverandre. Dette vil vises som ulike p_{O_2} -avhengigheter ved de ulike elektronøytralitetsbetingelsene. Disse vil gi Brouwerdiagram med ulike stigningstall, utfra det vil det dermed være mulig å få en pekepinn på hvilke defekter som kan dominere ved ulike betingelser. Et fullstendig Brouwer-diagram konstrueres ved å først sette opp den fulle elektronøytraliteten for alle relevante defekter. Dersom denne kun involverer oksygendefekter, elektroner og hull, blir elektronøytraliteten:

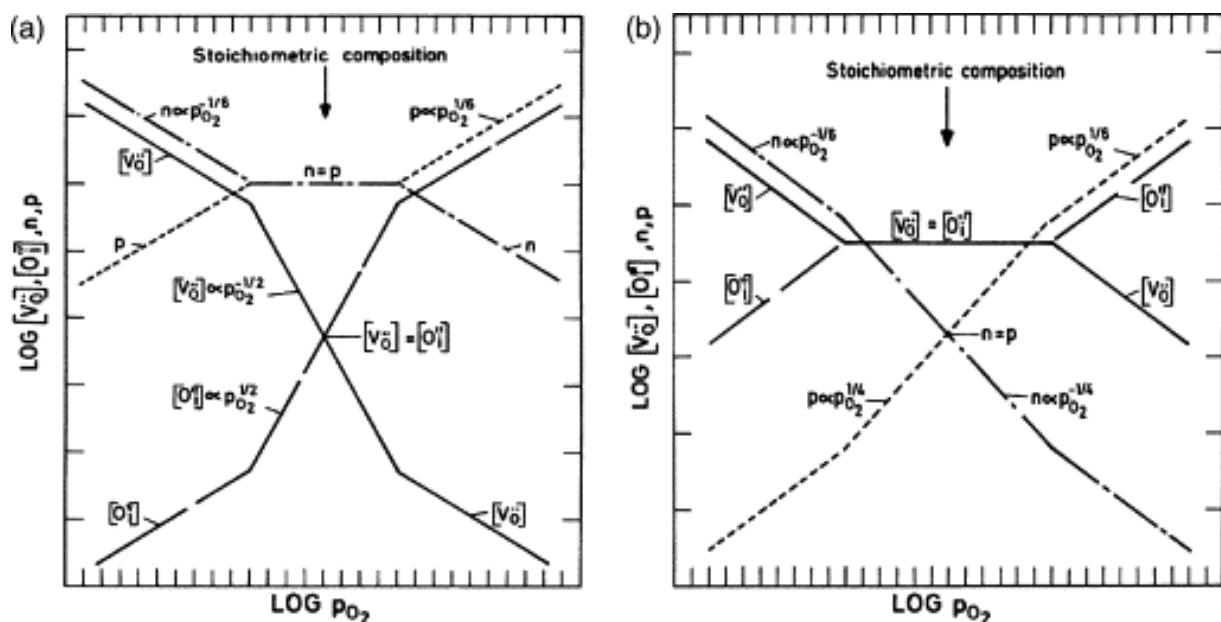
$$2[O_i^{\prime\prime}] + n = 2[v_O^{\bullet\bullet}] + p. \quad 2.6$$

Deretter kan p_{O_2} -avhengigheter for ulike dominerende par regnes ut, for dominerende elektroner og vakanser gir det sammenhengen på Figur 2.4, $n = 2[v_O^{\bullet\bullet}]$. Hvilke avhengigheter minoritetsdefektene får kan så regnes ut ved å sette inn $n = 2[v_O^{\bullet\bullet}]$ i relevante defektlikninger. To mulige fulle Brouwerdiagram, ut ifra elektronøytraliteten gitt av likning 2.6, er vist på Figur 2.5. Situasjonen er avhengig av om materialet i støkiometrisk form har høyest konsentrasjon av ioniske eller elektroniske ladningsbærere.



Figur 2.4 - Enkelt Brouwerdiagram, med log konsentrasjon av defekter plottet mot log p_{O_2} . I dette tilfellet dominerer elektroner kompensert av oksygenvakanser, stigningstallet for en slik defektsituasjon er $-1/6$, fra defektlikningene og elektronøytraliteten⁵.

I Figur 2.5a) vises et elektronisk ledende oksid, der elektroniske defekter dominerer ved støkiometriske betingelser. Ledningsevnen til de ioniske minoritetsdefektene kan finnes ved innsetting av elektronøytralitetsbetingelsen, $n = p$, som er uavhengig av pO_2 , inn i likevektuttrykkene for oksygenvakans og oksygeninterstitiell. I Figur 2.5b) vises et annet oksid der ioniske defekter dominerende ved støkiometriske betingelser. Oksider kan også domineres av en rekke andre defekter, i tillegg til defektene i likning 2.6. De vanligste inkluderer metallvakanser, v_M^q , metallinterstitielle, M_i^q , og protoner OH_O^\bullet . I tillegg kan materialet være dopet med en akseptor A' eller donator D^\bullet . Det antas som regel at dopantkonsentrasjonen i materialet er konstant, slik det vil være ved lave konsentrasjoner.



Figur 2. 5 - Fullstendig Brouwerdiagram for oksider dominert av oksygendefekter, elektroner og hull. a) viser situasjonen når oksidet er en elektronisk leder ved støkiometriske forhold, b) viser defektsituasjonen hvis anion-Frenkel-defekter dominerer her⁵.

2.2 Ledningsevne og impedans

Punktdefekter kan ikke observeres med elektronmikroskop, men vil ha stor innvirkning på materialers egenskaper, og er derfor viktige å karakterisere. Ladede defekter, som elektroner og protoner, bidrar til materialets ledningsevne. Elektrisk karakterisering brukes derfor ofte for å fastslå materialers defektstruktur.

2.2.1 Elektrisk ledningsevne

Elektrisk ledningsevne viser til transport av ladede partikler med ladning $z_i e$ i et materiale, for eksempel elektroner i ledningsbåndet, e' , eller protoner tilknyttet et oksygen, OH_O^\bullet . Den totale ledningsevnen σ er gitt ved summen av ledningsevnene σ_i for de ulike ladningsbærerne i materialet

$$\sigma_{tot} = \sum_i \sigma_i. \quad 2.7$$

Ledningsevnen til den enkelte ladningsbærer i er gitt ved:

$$\sigma_i = z_i e c_i u_i, \quad 2.8$$

der c_i er konsentrasjonen av ladningsbæreren, og u_i er ladningsbærerens mobilitet. Dersom ladningsbæreren følger en aktivert hoppemekanisme, kan ledningsevnen knyttes til selvdifusjonskoeffisienten via Nernst-Einstein-relasjonen:

$$D_i = u_i \frac{kT}{z_i e} = \sigma_i \frac{kT}{c_i (z_i e)^2}. \quad 2.9$$

Ioneledning skjer ved forflytting av defekter mellom ulike gitterplasser, det vil dermed følge relasjonen over. Enkelte materialer har i tillegg svært lokaliserte vekselvirkninger mellom elektroniske defekter og gitteret, kalt små polaroner. I slike materialer vil også elektroniske defekter bevege seg via en hoppemekanisme, slik at Nernst-Einstein-relasjonen gjelder.

For å gjennomføre et hopp må ladningsbæreren over en energibarriere. Hoppefrekvensen er forbundet med barrierehøyden ΔH_{mob} ved Boltzmannfordelingen $\exp(-\Delta H_{mob}/kT)$. Barrierehøyden er her mobilitetsentalpien, ettersom dette er energikostnaden for transport av ladningsbæreren. I tillegg koster det som nevnt i seksjon 2.1.1 energi for å danne defekter, dette beskrives av dannelsesentalpien H_f . Konsentrasjonen som inngår i ledningsevnen avhenger eksponentielt av dannelsesentalpien, dermed vil ledningsevnen til en ladningsbærer med aktivert hoppemekanisme bestå av en kombinasjon av to eksponentialuttrykk som kan slås sammen, og følger dermed en Arrheniustype temperaturavhengighet:

$$\sigma_i = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{\Delta E_a}{RT}\right). \quad 2.10$$

Aktiveringsenergien E_a for hopp avhenger av H_f i tillegg til mobilitetsentalpien,

$$\Delta E_a = \Delta H_{mob} + \Delta H_f. \quad 2.11$$

2.2.2 Impedansspektroskopi

Ved vekselstrøm vil spenningen, U , og strømmen, I , variere som en funksjon av tid, i motsetning til ved likestrøm. Spenningen varierer som en sinusfunksjon av tiden, og er gitt ved:

$$U = U_0 \sin \omega t, \quad 2.12$$

der U_0 er amplituden og ω er vinkelfrekvensen. Strømmen varierer tilsvarende, men inneholder i tillegg en faseforskyvning θ :

$$I = I_0 \sin(\omega t + \theta). \quad 2.13$$

Faseforskyvningen gir opphav til en vinkelkomponent i motstanden, slik at den bør uttrykkes som kompleks impedans Z . Impedansen avhenger av et reelt resistansledd og et imaginært reaktansledd ved:

$$Z = R + jX, \quad 2.14$$

der resistansen, R , tilsvarer impedansen til en ren motstand, mens reaktansen, X , er impedansen for ladningsbærere som ikke blir transportert langt i feltnetningen, som for eksempel i en kondensator.

Tilsvarende uttrykkes kompleks ledningsevne som admittans, Y , og er invers av impedansen. Denne avhenger av konduktans, G , og susceptans, B , ved:

$$Y = \frac{1}{Z} = G + jB. \quad 2.15$$

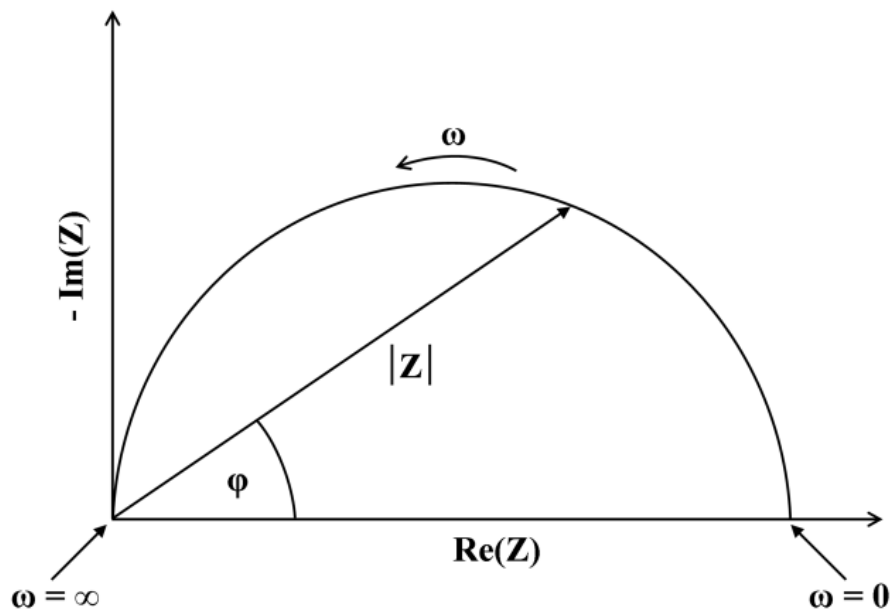
Ved målinger utført på et polykrystallinsk materiale, vil både bulkområder, korngrenser og elektroder kunne gi bidrag til ledningsevnen. Disse vil både kunne holde på ladninger og transportere de i feltnetningen, og vil dermed fungere som parallellkoblinger av en motstand, R , og en kondensator, C , kalt et RC-element. Kapasitansen til en kondensator, beskrevet som to plater med dielektrika mellom, avhenger av plateareal, A , og avstand, d , og er gitt ved:

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d}, \quad 2.16$$

der ϵ_0 er permittiviteten i vakuum, med verdi $8,851 \cdot 10^{-12}$ F/m, mens ϵ_r er dielektrikaets relative permittivitet.

Impedanssveip

Ved et impedanssveip måles impedansen som en funksjon av frekvens. Plot av reell og imaginær impedans, der frekvensen øker mot origo, kalles et nyquistplot. Et nyquistplot for et ideelt RC-element vises i Figur 2. 6.



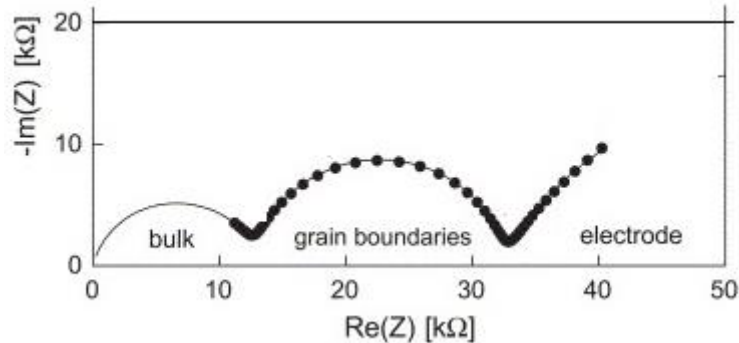
Figur 2. 6 - Skjematisk Nyquistplot som viser et ideelt RC-element, og hvordan impedansen, Z , i et slikt element varierer med minkende frekvens⁸.

Ved null frekvens er det likestrøm, og impedansen er kun gitt av den reelle motstanden. Ved høyeste frekvens kortslutter kretsen, og kondensatoren blir ledende. Totalt utgjør frekvensavhengigheten en perfekt halvsirkel for et ideelt RC-element. Frekvensen øverst på en halvsirkel kalles den karakteristiske frekvensen, og er frekvensen som gir maksimal reaktans,

$$\omega_0 = \frac{1}{RC}. \quad 2.17$$

I polykrystallinske oksider kan det ofte ses flere halvsirkler, som vist på Figur 2. 7. De tre halvsirklene, den siste med svært stor radius, kan forklares som tre ulike RC-ledd, her av bulk, korngrense og elektrode, koblet i serie. Tre adskilte halvsirkler er her synlige, dette er

kun mulig dersom de har helt forskjellig karakteristisk frekvens, samtidig som motstanden er relativt lik.



Figur 2. 7 - Typisk impedanssveip av et oksid, som viser halvsirkler i ulike størrelser for bulk, korn grense og elektrode⁹. Halvsirklene er klart adskilt fordi de har helt forskjellig karakteristisk frekvens (ved halvsirkelens topp-punkt), dette er kun mulig når materialet leder bedre gjennom bulk enn gjennom korn grenser, se avsnitt om mursteinsmodellen

For reelle materialer er halvsirklene oftest avbøyde, grunnet variasjon i R og C som følge av ulik kornstørrelse og orientering. Disse kan beskrives med et konstant faseelement, RQ , med kapasitans:

$$C = \frac{1}{R\omega_0} Y_0^{\frac{1}{n}} R^{\frac{1}{n}-1}, \quad 2.18$$

der Y_0 er en pseudokapasitans, og n varierer mellom 1 og -1, og beskriver om elementet hovedsakelig har motstand- eller kondensatorkarakter.

Mursteinsmodellen

I mursteinsmodellen antas det at materialer består av uniforme, kubeformede korn. Alle korn grenser vil derfor være parallelle til eller i serie med ledningsevnen. Ladbærere kan altså enten transporteres langs de parallelle korn grensene, eller gjennom bulk. De må per definisjon alltid krysse serielle korn grenser. I et impedanssveip vil dette gi opphav til to ulike motstandsbidrag, ett for materialet og korn grensen ladbærerne transporteres langs, og et for korn grensene som må krysses:

$$\frac{1}{R_1} = \sigma_1 = \frac{2g}{G} \sigma_{kg} + \sigma_{bulk}, \quad 2.19$$

og:

$$\frac{1}{R_2} = \sigma_2 = \frac{G}{g} \sigma_{kg} \quad 2.20$$

Dersom to adskilte halvsirkler observeres, må R_1 og R_2 være relativt like, mens de karakteristiske frekvensene må være svært forskjellige. Dette kan vises å være tilfelle når $\sigma_{bulk} > \sigma_{kg}$. Da vil den høyfrekvente halvsirkelen skyldes bulk, og den lavfrekvente skyldes korn grensene. I dette tilfelle reduseres likning 2. 19 til $\frac{1}{R_1} = \sigma_1 = \sigma_{bulk}$, mens 2. 20 forblir $\frac{1}{R_2} = \sigma_2 = \frac{G}{g} \sigma_{kg}$.

2.2.3 Ledningsevne målinger

Impedanssveip er svært tidkrevende å utføre hvis det skal foretas ved enhver temperatur. Endring i hvilken type ledningsevne som dominerer endres heller ikke ved alle temperaturoverganger, målinger ved konstant frekvens er derfor et mye brukt alternativ. Det er her viktig å sjekke ledningsevnetypen med impedanssveip, ettersom endringer i ledningsevnen karakter like gjerne kan bety overgang fra bulk til korn grense, som endring i type ledningsbærer.

2.2.4 Van der Pauw-oppsett

Ved ledningsevne målinger benyttes ofte et to-punktsoppsett med fire ledninger, der strøm og spenning måles med to ulike ledningspar fra de samme to elektrodene, slik at ledningsmotstanden blir eliminert. Ved høy ledningsevne kan det likevel være vanskelig å få korrekte målinger grunnet elektrodemotstander, og man kan bruke firepunksmålinger, som bruker to ekstra elektroder for å eliminere elektrodemotstanden. Ved Van der Pauw-målinger måles det ikke direkte gjennom prøven. Ledningsevnen gjennom prøven måles heller fra kontakter på prøvens overflate. Til dette trengs svært ledende prøver, men prøvens form er ikke viktig så lenge arealet er langt større enn tykkelsen.

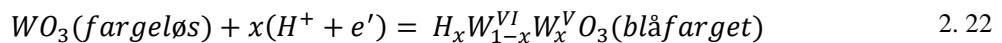
Målingene utføres ved at fire elektroder plasseres i en gitt sirkulær rekkefølge. Strøm sendes langs prøvekannten mellom to elektroder 1 og 2, og spenningsendringen mellom de to resterende kontaktene 3 og 4 måles. Fra dette regnes det ut en motstand, $R_{12,34}$. Deretter roteres oppsettet, så strømmen nå sendes mellom elektrode 2 og 3, og spenning måles mellom elektrode 4 og 1. De to motstandene, $R_{12,34}$ og $R_{23,41}$, brukes så til å regne ut flateledningsevnen, R_S , ut ifra sammenhengen:

$$e^{\frac{-\pi R_{12,34}}{R_S}} + e^{\frac{-\pi R_{23,41}}{R_S}} = 1 \quad 2.21$$

Det vil i de fleste tilfeller ikke være mulig å sette opp et uttrykk for R_S , uttrykket må derfor løses numerisk.

2.2.5 Elektrokromisme

Elektrokromisme er en reversibel fargeendring som oppstår i enkelte materialer ved tilførsel av elektroner og kompenserende ioner². Fargeendringer kan også oppstå ved bestråling med lys, fotokromisme, eller oppvarming i vakuum¹. Elektrokromismen ble oppdaget på 60-tallet, da Deb et al. lette etter et materiale med reversibel farging og avfarging. Det ble det forsøkt å legge på en spenning på 10^4 V cm^{-1} på en sterkt uordnet vakuumdeponert tynnfilm av WO_3 . Dette førte til en fargeendring fra en tilnærmet fargeløs film, til en dyp blåfarget. Dette ble etter hvert omtalt som elektrokromisk (EC) effekt. Effekten kan beskrives som en reduksjon av materialet ved tilførsel av ioner og elektroner, som gir påfølgende fargeendring².



Forslag på mer utdypende fargingsmekanismer beskrives i seksjon 3.2.1.

2.3 Strukturelle karakteriseringsmetoder

Det finnes en rekke karakteriseringsmetoder for å fastslå struktur og komposisjon til faste stoffer. Her vil det kort presenteres konseptet bak to svært vanlige karakteriseringsmetoder, røntgendiffraksjon og sveipelektronmikroskopi.

2.3.1 Røntgendiffraksjon (XRD)

Ved røntgendiffraksjon analyseres det hvordan en røntgenstråle fra ulike innfallsvinkler spres av det periodiske gitteret i krystallinske materialer. Avhengig av hvilke symmetriplan som finnes i strukturen, gitt av Bravais-gitteret og avstanden mellom planene, vil man få karakteristiske topper¹⁰. Disse sammenliknes med en database over kjente materialer, eller det kan brukes for å finne Bravais-gitter og gitterparametere dersom strukturen ikke finnes i databasen. Refleksjonene følger Braggs lov:

$$2 d \sin \theta = n \lambda$$

2. 23

der d er planavstanden, n er et heltall, og λ er bølgelengden og θ innfallsvinkelen til den innkomne strålen. Amorfe prøver vil spre strålen i mange retninger, og for det meste gi støy, mens krystallinske prøver gir toppe med høy intensitet, ettersom gitterplanene gir spredning i spesifikke retninger¹⁰. Prøver av nanodimensjoner har tilfeldig orientering av korn som gir spredning i ulike retninger, dette vil gi bredere toppe¹¹.

2.3.2 Sveipelektronmikroskopi (SEM)

Sveipelektronmikroskopi (SEM) fungerer ved at en elektronstråle sendes mot prøven fra en tynn spiss, antall elektroner som når tilbake til en av to detektorer registreres deretter. Strålen sveiper over prøven i et fast mønster, og antall oppfangede elektroner på hvert lite felt angir lysstyrken til hver av pikslene i bildet som genereres. Det kan dannes et bilde for signalene fra hver av elektrondetektorene. En detektor sitter rett rundt strålekilden, og fanger opp tilbakespredte elektroner (Backscattered electrons, BSE). Detektoren kalles en faststoffdetektor (Solid State Detector, SSD). Dette er elektroner som blir avbøyd av kjerneladningen, og som blir sendt ut av materialet med høy energi, uten å kolliderer med andre elektroner. Ettersom det er kjerneladningen som bestemmer hvor lett elektronstrålene blir spredt tilbake, vil kontrasten på BSE-bildet avhenge av det gjennomsnittlige atomnummeret til det sveipede området. En relativ kjemisk sammensetning kan dermed ses, og bildet kan brukes til å raskt påvise sekundærfaser i materialet. Den andre detektoren fanger opp de resterende unnslepne elektronene ved hjelp av et Faraday-bur på siden av kammeret. Elektronene som blir avbøyd hit har mistet energi ved kollisjon med andre elektroner i materialet, dette skjer med de fleste elektronene fra strålen. Slike elektroner unnslipper materialet i alle retninger, og kalles sekundærelektroner (SE). Detektoren er en Everhart-Thornley detektor (ETD). På grunn av sekundærelektronenes lave energi, er det vanskelig for dem å unnslipe materialet. Dette er kun mulig for elektroner nær overflaten. Toppe som peker ut av materialet har nesten hele sitt volum nær overflaten, slik at mange SE unnslipper, mens porer slipper ut få elektroner. På ETD-bildet ser man derfor topografien til prøveoverflaten.

Når elektronstrålen treffer prøven, vil det også eksiteres elektroner i materialet, som sender ut karakteristisk røntgenstråling ved deeksitasjon. Dette registreres i et energi-spredt røntgenspektrometer (Energy-Dispersive x-ray Spectrometer, EDS). Energien sammenliknes

med de ulike grunnstoffenes energier fra en database, intensiteten gir en indikasjon på mengdeforholdet.

2.4 Kvantemekanisk modellering

All teori knyttet til modellering og DFT (Density Functional Theory) er hentet fra Lecture Notes and Summary, FYS-MENA 3110/4110 av Løvvik og Helgesen¹² dersom ikke annet er oppgitt.

2.4.1 Mangepartikkelproblemet

Alle egenskaper til et materiale avhenger av bølgefunksjonen, Ψ_i , til de vekselvirkende atomene. Bølgefunksjonen henger sammen med systemets energi, E . Denne kan bestemmes fra Schrödingerlikningen,

$$\hat{H}\Psi_i = E_i\Psi_i, \quad 2.24$$

der \hat{H} er Hamiltonoperatoren, hvor systemets kinetiske og potensielle energier inngår:

$$\hat{H} = T_N(R) + T_e(r) + V_{Ne}(R, r) + V_{ee}(r) + V_{NN}(R). \quad 2.25$$

De to første leddene er den kinetiske energien til kjernen, N , og elektronene, e , i posisjonene R og r . De resterende leddene er energipotensialene mellom kjernen og elektronene, elektron-elektron interaksjonene, og interaksjonene mellom kjernene. Koblingen $V_{Ne}(R, r)$ mellom elektron- og kjerneinteraksjonene gjør dette til en ikke-lineær likning som er svært vanskelig å løse eksakt.

For å koble likningene fra hverandre benyttes Born-Oppenheimer-approksimasjonen. Approksimasjonen utnytter at massen til et proton er rundt 1800 ganger større enn elektronmassen, og at man av den grunn kan anta at elektronene beveger seg så mye raskere enn kjernene at bevegelsene deres kan regnes som uavhengige. Dette gjøres i praksis ved å anta at elektronene beveger seg i et potensialfelt av stasjonære atomer. Schrödingerlikningen for elektroner kan dermed skilles fra kjernelikningen:

$$\hat{H}_e\Psi_e(r) = T_e(r) + V_{Ne}(R, r) + V_{ee}(r). \quad 2.26$$

Bølgefunksjonen avhenger nå kun av elektronenes posisjoner, ettersom kjernepotensialet de påvirkes av her kan regnes som konstant. Derimot er elektronene fortsatt koblet til hverandre gjennom potensialleddet $V_{ee}(r)$, og danner en N -partikkellikning som fortsatt ikke kan løses i praksis. Det finnes ulike måter å forenkle dette på. I de fleste tilfeller erstattes det varierende potensialet med et effektivt bakgrunns potensial som hvert elektron må forholde seg til. Slik får man i stedet N én-partikkellikninger, som i prinsippet er mulig å beregne. Det er likevel ikke opplagt hvordan disse skal løses, da vekselvirkningene mellom elektroner viser seg å være problematisk for systemer med flere partikler. Ulike kvantemekaniske beregningsmetoder har hver sine tilnærminger på dette problemet.

2.4.2 Tetthetsfunksjonalteori (DFT)

DFT baserer seg hovedsakelig på to artikler, den første av Hohenberg og Kohn i 1964, og den andre av Kohn og Sham i 1965. Metodene deres skilles seg fra de fleste tidligere kvantemekaniske beregninger, ved at de ikke prøver å løse den fulle Schrödingerlikningen. Isteden forsøker de å finne den elektroniske grunntilstanden ved å bruke elektrontettheten som en funksjonal av energien.

Ideen oppsto mye tidligere, med Thomas-Fermimodellen^{13, 14} fra 1927. Dette er en tidlig kvantemekanisk modell for å finne elektronstrukturen til mangepartikkelsystemer, og skiller seg fra bølgefunksjonsteori ved at den kun baserer seg på elektrontettheter for å beskrive materialets kinetiske energi. Vekselvirkninger beskrives her klassisk, som Coulombkrefter, og disse avhenger også av elektrontettheten. Dette har vist seg å fungere dårlig som et kvantitativt verktøy, da det blant annet ikke beskriver kjemiske bindinger, men ideen om å bruke elektrontettheten til å regne ut grunntilstandskonfigurasjonen ble videreført av Kohn. Prinsippene bak Thomas-Fermi-modellen fremmet spørsmålet om man kunne beskrive den elektroniske grunntilstanden, som beskrevet i Schrödingerlikningen, kun ut ifra elektrontettheten $n(r)$. Dette dannet grunnlaget for moderne DFT.

For et system bestående av N elektroner er bølgefunksjonen, og dermed også alle fysiske egenskaper til systemet, bestemt av det ytre potensialet fra $V_{ext}(r)$ og antallet elektroner, N . Hohenberg og Kohns første teorem sier at vi i stedet kan bruke elektrontettheten som variabel:

Det ytre potensialet er unikt bestemt av elektrontettheten $n(r)$.

To ulike potensial kan altså ikke gi den samme elektrontettheten. Siden elektronantallet lett kan finnes fra elektrontettheten (ved enkel integrasjon), så er, ut ifra teoremet, alle egenskapene til materialet bestemt av elektrontettheten.

Grunntilstandsenergien er en av disse egenskapene, og kan uttrykkes som funksjonal av elektrontettheten n . Dette gir:

$$E(n) = T_e(n) + V_{Ne}(n) + V_{ee}(n) = \int n(r)V_{ext}(r) dr + F(n), \quad 2.27$$

der $F(n)$ er leddene som ikke stammer fra det ytre potensialet, altså den kinetiske energien og elektron-vekselvirkningene. Når F er kjent eller tilnærmet, kan likningen brukes til å finne grunntilstandsenergien. I praksis gjøres dette med variasjonsprinsippet. Dette går ut på å regne ut energien via gjentatte iterasjoner, til beregningene er selvkonsistente, altså at energien ikke lenger endres.

Det andre teoremet viser at energien man får, $E(n)$, faktisk er grunnstilstandsenergien. Det gjør at man ender opp med systemets grunntilstand ved bruk av variasjonsprinsippet, slik at dette kan benyttes i praksis.

Kohn-Sham likningene

Hohenberg-Kohn-teoremene gir det teoretiske grunnlaget for DFT, men det var ikke mulig å bruke teorien uten en tilnærming for F . Kohn og Sham løste dette praktiske problemet i 1965 og deres metoder brukes fortsatt i DFT-programmer. De lot N -partikkelbølgefunksjonen bli erstattet av N énpartikkelbølgefunksjoner, som gir Kohn-Sham likningene:

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + V_{XC}(r) + \int n(r') \frac{e}{4\pi\epsilon_0|r-r'|} d^3r', \quad 2.28$$

der det effektive potensialet, $V_{eff}(r)$, er definert som summen av det ytre potensialet, et ledd for exchange og ikke-klassiske vekselvirkninger, $V_{XC}(r)$, og coulombvekselvirkninger.

Det effektive potensialet benyttes deretter til å løse énpartikkelbølgefunksjonene:

$$\left(\frac{p_k^2}{2m_k} + V_{eff}(r) \right) \psi_k(r) = E\psi_k(r), \quad 2.29$$

som ikke er koblede, og lar seg løse. Grunntilstandstettheten finnes deretter ved summering:

$$n(r) = \sum_{k=1}^N |\psi_k(r)|^2. \quad 2.30$$

Ettersom det effektive potensialet igjen avhenger av elektrontettheten, så kan ikke likningene løses eksakt. Men med en prøvefunksjon for elektrontettheten kan variasjonsprinsippet brukes til å finne stadig bedre tilnærminger av elektrontettheten.

2.4.3 Exchange-korrelasjonsfunksjonaler

Etter utregningene i forrige seksjon, er $V_{XC}(r)$ det eneste manglende leddet i Kohn-Shamlikningene. I den inngår exchange og korrelasjonsdeler. Exchange stammer fra fermioners krav om antisymmetrisk bølgefunksjon. Dette løses med Hartree-Fock-teori, der en $N \times N$ Slaterdeterminant gir N koblede likninger som kan løses ved iterasjon. Korrelasjonsbidraget stammer fra sannsynligheten til å finne et elektron i et gitt punkt, som tilsvarende bidraget elektronet gir til elektrontettheten i dette punktet. Dette avhenger av posisjonen til de resterende elektronene, som gir en frastøtning, og må tilnærmes for å utføre DFT-beregninger.

Kohn og Shams første tilnærminger av $V_{XC}(r)$ var at bidraget fra XC-leddet i hvert punkt tilsvarende en elektrongass med tilsvarende tetthet, altså at tettheten lokalt vil være konstant. Dette kalles Local Density Approximation (LDA). Tettheten regnes ut fra summen av exchangebidraget til en fri elektrongass, som allerede var utregnet i 1930, og av korrelasjonsleddet, som kan tilnærmes nøyaktig med Monte-Carlo-metoden. LDA kan gi gode tilnærminger når elektrontettheten varierer svært gradvis, men den pleier generelt å gi for svake frastøtninger, og overbinder systemet, slik at både gitterkonstanter og bindingslengder underestimeres.

Når elektrontettheten varierer raskt, eksempelvis i systemer der d- og f-elektroner er involvert, blir det galt å anta konstant elektrontetthet lokalt. Gradienter av elektrontettheten må derfor inkluderes. Dette gjøres ofte ved å skrive $V_{XC}(r)$ som en generalisert funksjonal av elektrontettheten. Dette kalles General Gradient Approximation, GGA. Det blir i dag jevnlig benyttet to ulike GGA-potensialer, PW91¹⁵ og PBE¹⁶. PW91, av Perdew og Wang, er tilnærmet ved Monte Carlo metoder, mens PBE er konstruert ved å bestemme eksakte egenskaper som forventes av XC energien, som at den skal konvergere mot LDA-verdier ved svak variasjon i elektrontetthet. I motsetning til LDA underbinder GGA systemet, noe som gir

for store gitterkonstanter og bindingslengder. Både LDA og GGA har en tendens til å kraftig underestimere båndgap.

Det er sterk Coloumb-repulsjon mellom elektroner i d-bånd og lokaliserte orbitaler, GGA og LDA klarer ikke å beskrive dette korrekt. På grunn av dette kan man ofte ikke regne på lokaliserte tilstander av reduserte metallioner. DFT+U-beregninger løser dette ved å legge til Coloumbrepulsjon i form av en U-parameter, som er en justerbar parameter. Denne er som regel empirisk tilpasset, og beregningene blir da semi-empiriske.

Hybridfunksjonaler kombinerer DFT og Hartree-Fock (HF) beregninger, HF gir for store båndgap, så andelen HF kan tilpasses til å gi eksperimentelt båndgap. I HF er exchangedelen av elektron-elektron-interaksjonen eksakt, så denne mikses med DFT-exchange, mens korrelasjonsleddet kun blir beskrevet med DFT. Denne metoden benyttes blant annet i potensialet PBE0, og er svært beregningsmessig krevende sammenliknet med ren GGA. Dette kan bedres noe ved å bruke hybridexchange kun på kortstakte interaksjoner, eller ved å kun benytte ren DFT-exchange.

2.4.4 Basisfunksjoner

For å kunne bruke DFT i praksis, må også elektrontettheten defineres. Det er flere måter å tilnærme funksjoner for tettheten på, disse kalles basissett. Det kan være vanskelig å finne et godt basissett for materialer, ettersom kjernepotensialet er høyt nær kjernene, og flates ut mellom atomene. Lineærkombinasjoner av atomorbitaler (LCAO) gir lokaliserte orbitaler som passer svært godt til å regne på molekyler, atomer og clustere, ettersom ladningen nær kjerner blir godt beskrevet. For periodiske materialer er dette en svært tungvint tilnærming, som heller ikke beskriver områdene langt fra kjernene godt. Blochs teorem gir en god løsning på dette problemet. Ifølge teoremet kan bølgefunksjonen til en periodisk struktur beskrives som produktet av en periodisk del $u_i(r)$ med lik periodisitet som gitteret, og en planbølgedel:

$$\psi_i(r) = u_i(r)e^{ikr}, \quad 2.31$$

der k er resiproke bølgevektorer. Ved Fourier-utvikling kan den periodiske delen skrives om til en sum over alle resiproke gittervektorer, G ,

$$\psi_i(r) = \sum_G c_{i,(k+G)} e^{i(k+G)r}, \quad 2.32$$

der c_i er Fourierkomponenten.

Rene planbølger (PW) har en uendelig utstrekning i tre dimensjoner, og brukes ofte til utregning av valenselektroner i materialer, ettersom disse kan regnes som nesten-fri elektroner. Dette forenkler løsningen av integralene, men kjernepotensialet beskrives ikke like godt grunnet sterke oscillasjoner. Derfor har det blitt utviklet en mellomting, augmenterte planbølger (APW), der kjerneområdet beskrives av atomorbitaler (AO) og områdene rundt av PW. Denne metoden for å beskrive bølgefunksjonene har fordel i at den beskriver både kjernene og valenselektronene godt, men problemer oppstår ettersom bølgefunksjonene blir avhengige av energien, som igjen skal finnes fra bølgefunksjonen. Dette kan løses ved lineære versjoner av APW, kalt LAPW, der man erstatter energien i hvert steg med en fiksert energi E_p . Pseudopotensialer er en annen måte å løse problemet med sterke oscillasjoner på. Her erstattes potensialet nær kjernene med et svakere potensial. Bølgefunksjonen nær kjernen blir dermed ikke korrekt, men utregningstidene er langt kortere, og feil i totalenergiene er sjeldent et problem, ettersom man stort sett er ute etter relative energier. Det er også laget en kombinasjon av LAPW og pseudopotensialer kalt projector augmented wave (PAW), som er en generalisering av de to metodene.

2.5 Defektberegninger med DFT

Den termodynamiske stabiliteten til en defekt ved 0 K beskrives ved dannelsesenergien ΔG_{defekt}^f . I utgangspunktet er dette kun energiforskjellen mellom den perfekte og defekte strukturen. Dersom defektdannelser innebærer overføring av specier til eller fra andre faser, som ved dannelse av oksygenvakanser eller metallinterstitielle, må det kjemiske potensialet, μ_i , til speciet i som overføres inkluderes. Om defekten har en effektiv ladning avhenger dannelsesenergien også av Ferminivået, E_f , elektronenes kjemiske potensial ved 0 K. Den totale dannelsesenergien kan nå skrives som

$$\Delta G_{defekt}^f = E_{defekt}^{tot} - E_{bulk}^{tot} + \mu_i + qE_f, \quad 2.33$$

der E_{defekt}^{tot} er den totale elektronenergien fra DFT-beregninger av den defekte cella, og E_{bulk}^{tot} er tilsvarende totalenergi for den perfekte, og q er defektens effektive ladningstilstand¹⁷.

For å ekstrapolere dette til endelige temperaturer, endres det kjemiske potensialet til de atomære stoffene, ved å inkludere entalpien, H , og entropien, S , fra tabellverdier for speciene ved valgt trykk, p , og temperatur, T , samt partialtrykket, p_i (i forhold til et standardtrykk p^0), til speciet ved disse betingelsene. Dette gir:

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^0 + H_i(T, p^0) - TS_i(T, p^0) + k_b T \ln\left(\frac{p_i}{p^0}\right). \quad 2.34$$

Ferminivået til elektronene kan variere innenfor båndgapet. For å bestemme båndgap kan energien til ledningsbåndet og valensbåndet regnes ut med DFT. Energien til valensbåndet, ϵ_{VBM} , kan regnes ut ved å fjerne et elektron fra den perfekte strukturen. Tilsvarende kan energien til ledningsbåndet ϵ_{LBM} regnes ut ved å legge til et ekstra elektron:

$$\epsilon_{\text{VBM}} = E_{\text{perfekt}}^{\text{tot}} - E_{\text{perfekt}-1\text{ el}}^{\text{tot}} \quad 2.35$$

$$\epsilon_{\text{LBM}} = E_{\text{perfekt}+1\text{ el}}^{\text{tot}} - E_{\text{perfekt}}^{\text{tot}}. \quad 2.36$$

Energiforskjellen mellom disse gir båndgapet E_g :

$$E_g = \epsilon_{\text{LBM}} - \epsilon_{\text{VBM}} = E_{\text{perfekt}+1\text{ el}}^{\text{tot}} + E_{\text{perfekt}-1\text{ el}}^{\text{tot}} - 2E_{\text{perfekt}}^{\text{tot}} \quad 2.37$$

Beregning av likevektselektronøytralitet

Likevektsskonsentrasjonen til en defekt i kan ved likevekt regnes ut med:

$$\frac{[\text{defekt } i]}{c_{s,0}} = N_{\text{config}} \cdot e^{-\frac{\Delta G_{\text{defekt}}^f}{k_b T}}, \quad 2.38$$

der $c_{s,0}$ er konsentrasjonen av gitterplasser defekten kan dannes på, og N_{config} er antall konfigurasjoner defekten kan ha på en gitterplass. Dannelsesenergien ved den gitte temperaturen fås ved å kombinere likning 2.33 med 2.34. Likevektsferminivået, μ_e , finnes så ved elektronøytraliteten, ved å sette at summen av defektenes totale ladning $q[\text{defekt } i]$ i cella må være lik 0. De elektroniske konsentrasjonene, n og p , finnes fra Fermifordelingen, $f(E_i)$, og tilstandstettheten, $D(E_i)$, og er gitt ved:

$$n = \sum_{i=\text{CBM}}^{\infty} \Delta E_i \cdot D(E_i) e^{-\frac{E_i - \mu_e}{k_b T}}, \quad 2.39$$

$$p = \sum_{-\infty}^{i=LBM} \Delta E_i \cdot D(E_i) e^{-\frac{\mu_e - E_i}{k_b T}}. \quad 2.40$$

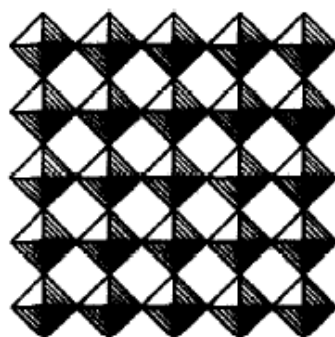
3 Litteratur

3.1 Struktur

WO_3 kan krystallisere i en rekke ulike støkiometriske og understøkiometriske strukturer. Forståelse av de observerte strukturene, og ved hvilke betingelser de er stabile, kan være nødvendig for å forstå defektsituasjonen og egenskapene til materialet. Flere teorier for elektrokromisme og ledningsevнемekanismer i materialet, som beskrives i Kapittel 3.2, baserer seg på materialets defektsituasjon, dette må igjen ses i sammenheng med de mulige understøkiometriske strukturene.

3.1.1 Støkiometriske WO_3 -strukturer

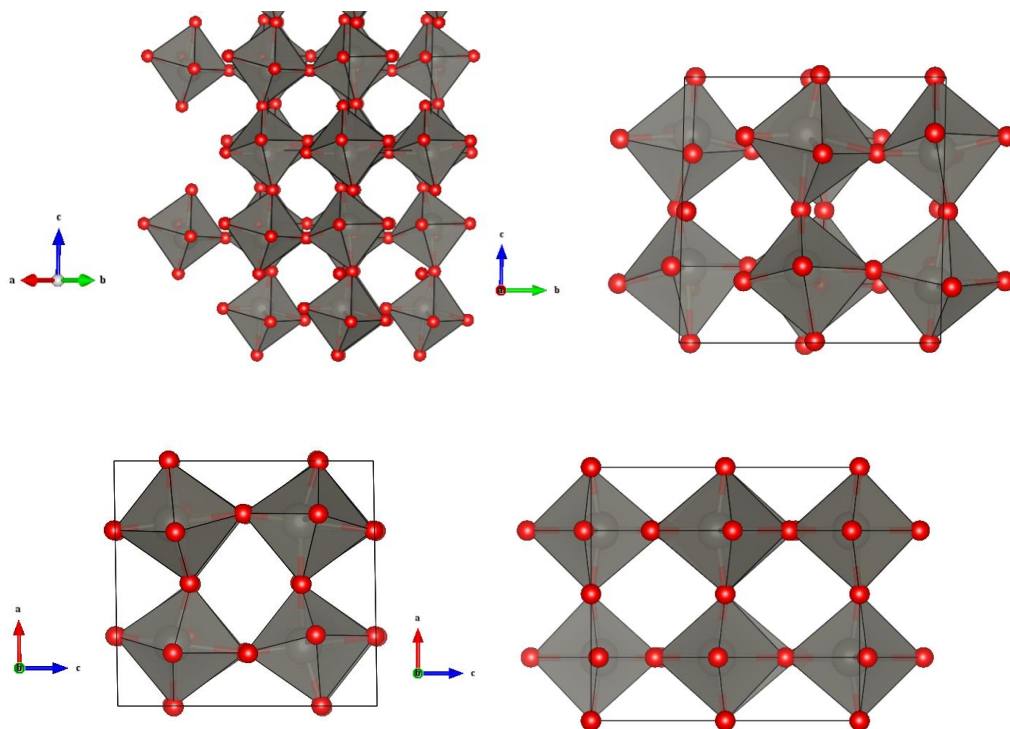
Strukturene støkiometrisk WO_3 danner ved ulike temperaturer kan sees på som deformerte utgaver av ReO_3 -strukturen⁷, som er en perovskittstruktur der A-plassen er tom. Denne består av hjørnedelende oktaedre i et tilnærmet kubisk mønster, som vist på Figur 3. 1.



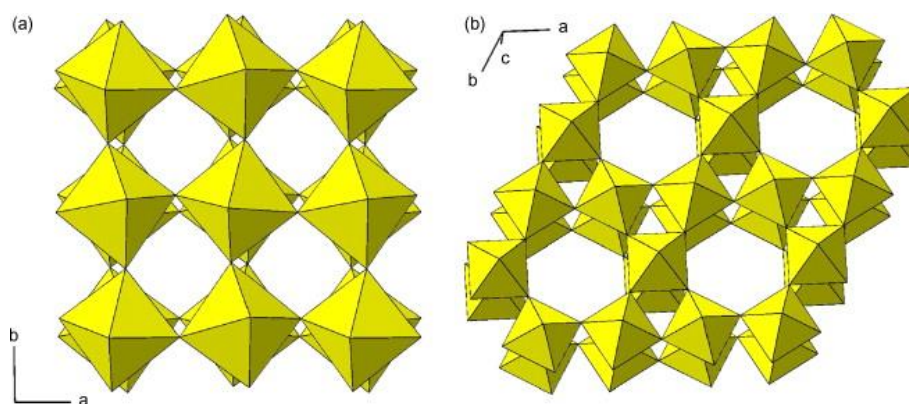
Figur 3. 1 - Idealisert WO_3 -struktur, basert på kubisk ReO_3 -struktur. Strukturen består av hjørnedelende oktaedre, reelle WO_3 -strukturer er deformerte utgaver av den kubiske⁷.

Oktaedrene kan ved ulike temperaturer bli deformert ved forskyvning av wolfram fra oktaedersentrene, eller ved at oktaedrene blir forvridd i ulike retninger. Dette gir opphav til en rekke strukturer med ulike Bravaisgittere. Grunntilstanden er den monokline lavtemperatur (LT) ϵ -fasen¹⁸, som har romgruppen Pc og oppstår under $-50\text{ }^\circ\text{C}$. Deretter skjer en overgang til den trikline δ -fasen¹⁹ med romgruppe $P\bar{1}$, som er stabil opp til $17\text{ }^\circ\text{C}$. Fasen som dannes ved romtemperatur (RT), mellom 17 og $330\text{ }^\circ\text{C}$, er den monokline γ -fasen¹⁹ med romgruppe $P2_1/n$, mens den ortorombiske β -fasen med romgruppe $Pmnb$ er stabil fra 330 og opp til bortimot $740\text{ }^\circ\text{C}$ ^{20, 21}. Strukturer fra nøytrondiffraksjonsdata av de fire strukturene som er stabile ved

lave og middels høye temperaturer vises i Figur 3. 2. Over 740 °C vil den tetragonale α -fasen dannes²¹. WO_3 kan også danne en metastabil heksagonal fase ved fremstilling ved lave temperaturer, som ikke består av den samme enkle strukturen, da den i tillegg til hjørnedelende oktaedre har heksagonale kolonner, se Figur 3.3.



Figur 3. 2 – Atomposisjoner og gitterparametere er hentet fra diffraksjonsdata for hhv. monoklin LT¹⁸, triklin²², monoklin RT²³ og ortorombisk²⁴ WO_3 -struktur. Alle er basert på den enkle ReO_6 -strukturen, med forvridde og forskjøvede oktaedre i ulike retninger og grader. Førstnevnte har få polyedre i cellen, så dette er utdrag fra en større supercelle..



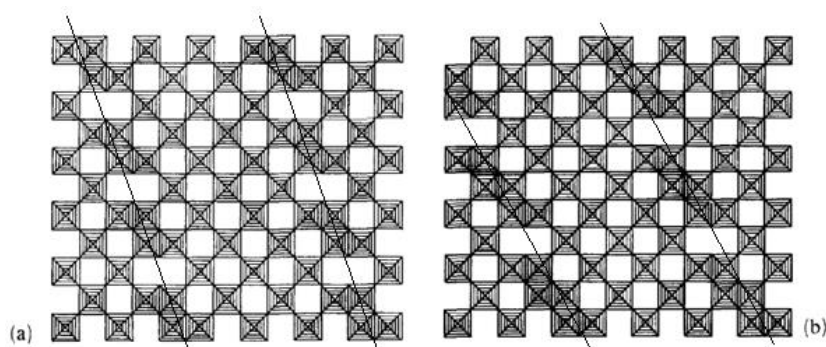
Figur 3. 3 - WO_3 -strukturer bygget opp av hjørnedelende oktaedre. De fleste strukturene er, som vist på Figur 3. 2, svært like den kubiske, illustrert med monoklin WO_3 i a), mens b) viser metastabilt heksagonal WO_3 , som har hulrom som lett kan fylles av metallioner for å danne wolframbronser²⁵.

3.1.2 Understøkiometriske faser av WO_{3-x}

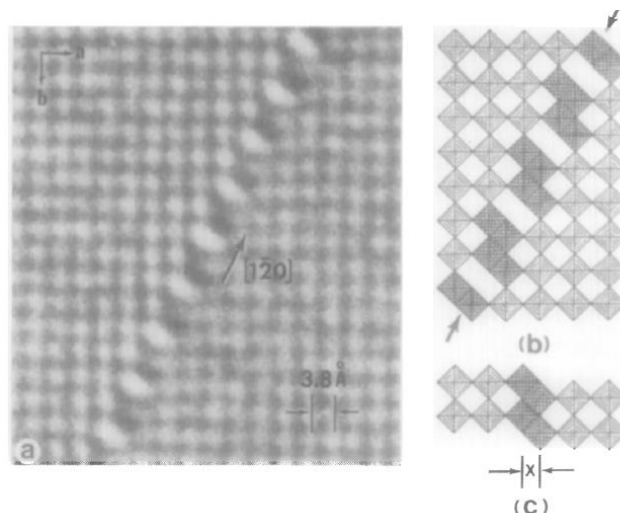
I tillegg til WO_3 kan det dannes en rekke understøkiometriske faser av WO_{3-x} ved reduserende betingelser. Disse dannes hovedsakelig ved å endre polyedrenes koordinasjon fra hjørnedelende til kantdelende oktaedre⁷. Dette skjer på to ulike måter i de ulike understøkiometriske oksidene, ved krystallografiske skjærplan (CS-plan) eller ved dannelse av pentagonale bipyramidale kolonner (PC)⁶. Slik kan det dannes understøkiometriske WO_{3-x} strukturer i svært mange ulike støkiometriske forhold.

Krystallografiske skjærstrukturer

Som nevnt i seksjon 2.1.3 er det påvist krystallografiske skjærplan i understøkiometrisk WO_3 . Disse kalles i dag også Magnélifaser av WO_3 , etter forskeren Arne Magnéli⁶. Ved oksygenunderstøkiometri i materialet dannes det skjærplan bestående av kantdelende oktaedre. Figur 3. 4 viser hvordan [102]-skjærplan gir blokker med fire kantdelende oktaedre, mens [103]-plan gir blokker med seks kantdelende oktaedre, og dermed strukturer med lavere oksygeninnhold⁷. $\text{W}_n\text{O}_{3n-1}$ tilsvarende [102]-skjærplan, mens $\text{W}_n\text{O}_{3n-2}$ tilsvarende [103]-plan. Planavstanden er gitt av n. Det er oppdaget skjærplanstrukturer med sammensetning mellom WO_3 og $\text{WO}_{2,86}$. Elektronmikroskopbilder av skjærplan WO_{3-x} -er vist på Figur 3.5. Ordnete [102]-plan gir komposisjon mellom $\text{WO}_{2,96}$ og $\text{WO}_{2,933}$, mens [103]-plan kan gi strukturer fra $\text{WO}_{2,920}$ til $\text{WO}_{2,889}$. Det kan finnes regioner med ulike skjærplanstrukturer i en krystall, og for komposisjon $\text{WO}_{2,92}$ - $\text{WO}_{2,90}$ er mikrostrukturen kompleks. Det kan finnes regioner der strukturen danner CS-plan med indekser mellom [102] og [103], slik at planene har områder både med fire og seks kantdelende oktaedre per blokk⁷. Slik kan strukturen her ha alle mulige støkiometrier, dette regnes som uendelig tilpasningsdyktige regioner.

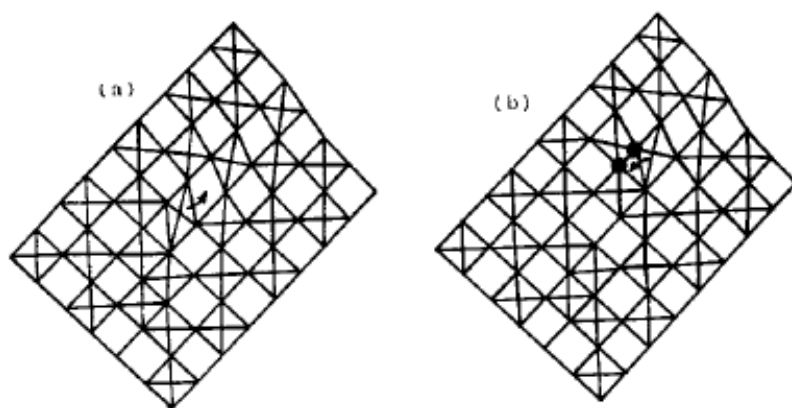


Figur 3. 4 - Illustrasjon av a) 102- og b) 103-skjærplan i reduserte faser av WO_3 . Skjærplanene er indikert med linjer. Førstnevnte plan er sammensatt av blokker med fire kantdelende oktaedre, sistnevnte har blokker med seks kantdelende oktaedre. WO_6 -oktaedrene er ellers hjørnedelende i strukturen⁷.



Figur 3. 5 - a) Høyt oppløselig elektronmikroskopbilde av 210-skjærplan i WO_{3-x} . b) Skjematisk oppbygning av skjærplanet, der de kantdelende oktaedrene er skyggelagt mørkere. c) På grunn av forvridning av polyedre blir avstanden x mellom W og O økt i forhold til den ideelle modellen⁶.

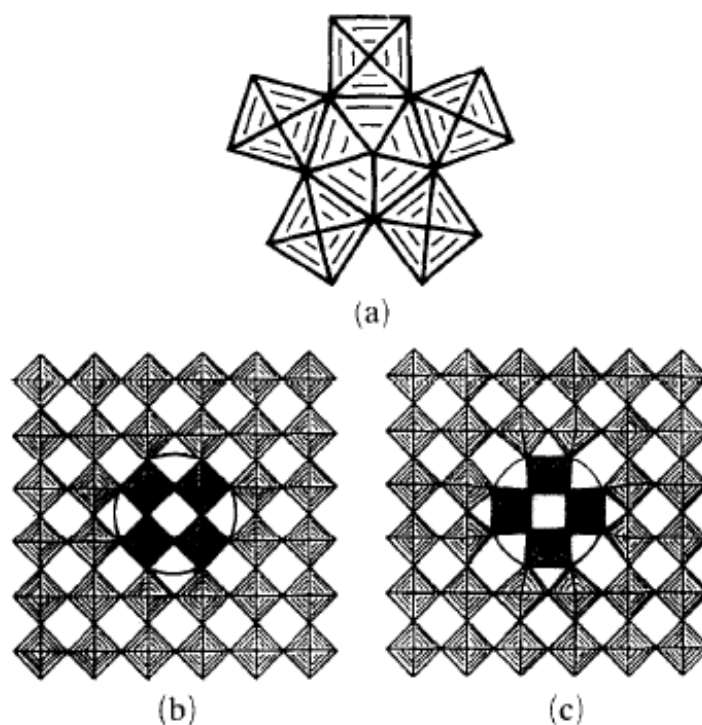
Allpress et. al.²⁶ har diskutert ulike teorier for dannelse av skjærplanstrukturer. Det er blitt antatt at skjærplandefektene oppstår ved segregering av oksygenvakanser langs linjer, som omformes til skjærplan, enten ved først å danne hele rader av vakanser, eller ved gradvis omdanning til skjærplan for hver vakans som dannes²⁷. Hele oksygenvakansrader antas som usannsynlig, og ville trolig blitt observert ved elektrondiffraksjon, det ble derfor lagt frem en teori om diffusjon av skjærplan fra overflaten²⁶. Ettersom det både er observert uferdige skjærplan, og de ikke viser tegn på å forflytte seg, så ble det antatt at skjærplanene dannes gradvis ved å legge til enkeltstående vakanser med påfølgende strukturendring. Dannelse av blokker med fire kantdelende oktaedre ($[102]$ -plan) på denne måten er beskrevet i Figur 3. 6.



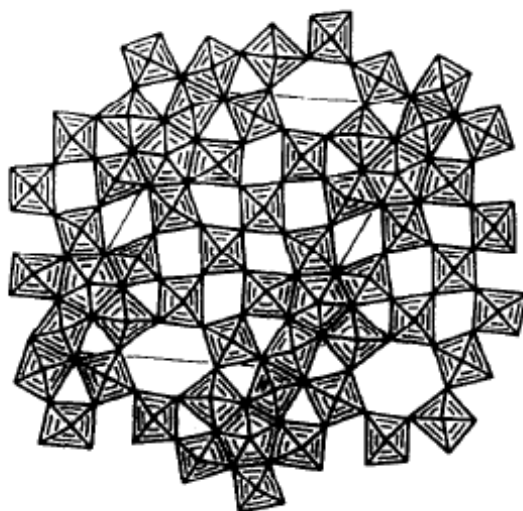
Figur 3. 6 - Dannelse av skjærplan i WO_3 . Fra slutten av en rekke med fire kantdelende oktaedre antas en strukturell situasjon som i a), der rekka avsluttes med en triangulær åpning. Ved kun forskyving av bindinger kan det skjeve oktaedret i a) bli kantdelende med et annet, som vist i b). Et av de to markerte oksygenatomene kan avgis, slik at det igjen dannes en blokk med fire kantdelende oktaedre, og en triangulær åpning som i a).

Pentagonale kolonner (PC)

I tillegg til skjærplanstrukturene er det blitt observert WO_{3-x} -strukturer med en støkiometri som ikke følger Magnélis formler. Det finnes også strukturer med støkiometri som kunne fulgt skjærplanformlene, men der det likevel ikke er påvist skjærplan ved karakterisering. I stedet endres støkiometrien ved dannelse av pentagonale bipyramidale enheter WO_7 , som dannes fra pentagonale hulrom⁷ som kan oppstå ved omforming av strukturen, se Figur 3. 7. Rader av disse kalles pentagonale kolonner (PC). Det skal ifølge Tilley⁷ kun finnes to mulige PC-faser i rent binært WO_{3-x} , $\text{W}_{12}\text{O}_{34}$ og $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$. Strukturen til førstnevnte har fellestrekk med CS-fasene, ved at de pentagonale kolonnene ligger langs 102-plan, oktaedrene er ellers hjørnedelende. $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$, som virker å være den mest stabile PC-fasen, har en mer kompleks struktur, som er avbildet på Figur 3. 8. Andre PC-faser kan oppstå ved nærvær av urenheter. I alle fasene har noen av oksygenatomene tre W-naboer grunnet kolonnen, mens resten kun har to som i vanlig WO_3 . Det er eksperimentelt observert en rekke andre PC-faser²⁸, blant annet ved nærvær av jern²⁹. De to strukturene med lavest oksygeninnhold, $\text{W}_{32}\text{O}_{84}$ ³⁰ og W_3O_8 ³¹ er ortorombiske, $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ ³², $\text{W}_{17}\text{O}_{47}$ ³³, $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ ³⁴ og $\text{W}_{25}\text{O}_{73}$ ³⁵ er alle monokline, mens W_5O_{14} ²⁹ har tetragonal struktur.



Figur 3. 7 - Dannelse av pentagonal bipyramidale polyedre i WO_{3-x} . a) WO_7 -polyederet, kantdelt med 5 oktaedre. b) Den ideelle hjørnedelte WO_3 -strukturen, med fire markerte oktaedre. c) Rotasjon av de markerte oktaedrene gir fire pentagonale hulrom, som ved tilførsel av en O-W-O-kjede kan danne WO_7 .⁷



Figur 3. 8 - $W_{18}O_{49}$ -strukturen ($WO_{2,72}$), bestående av hjørnedelte oktaedre, pentagonale bipyramidale kolonner sammenbundet av to kantdelende oktaedre, og større heksagonale hulrom.⁷

3.1.3 Avdamping av WO_3

WO_3 er kjent for å være flyktig ved høyere temperaturer, og ble tidligere vist å fordampe betydelig over 800-900 °C. Millner et. al.³⁶ oppdaget at det kun skjer spor av avdamping ved 1000 °C i tørr gass, både ved oksiderende og reduserende betingelser. Ved fuktige betingelser ble det derimot vist betydelig avdamping ved 1000 °C, opp til 120mg sublimert masse fra en 470 mg prøve i oksygenatmosfære med 29 % fuktighet³⁶. Dette tilsier at materialet kan avdampe lettere i form av hydrater.

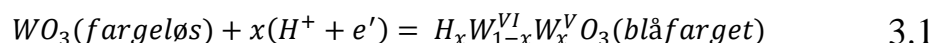
3.2 Elektriske egenskaper

WO_3 viser en rekke interessante elektriske og optiske egenskaper, og har blitt studert i perioder siden 1815, da Berzelius oppdaget en fargeendring i materialet ved reduksjon². Oksidet, som vanligvis er lys gult i oksidert form, endret farge til dyp blåfiolett ved oppvarming i tørr hydrogenatmosfære. Noen tiår etter la Wohler merke til et metallisk skinn i Li_xWO_3 , han antok feilaktig at dette var en metallegering, og strukturtypen fikk navn wolframbronser¹, navnet brukes også ved innskudd av andre små metallioner eller protoner i strukturen. På 1950 og 60-tallet ble det forsket videre på énkrystaller av natriumwolframbronser, Na_xWO_3 , som var superledende, og har en elektronisk overgang fra metall til halvleder.

I senere tid er det fargeendringene i form av elektrokromisme som har gitt materialet mest oppmerksomhet, både på grunn av bruksområder som smarte vinduer², men også av ren teoretisk interesse, ettersom effekten har flere foreslåtte mekanismer^{1,37}. Disse baserer seg på ulike defektmodeller. Etter en gjennomgang av de elektriske egenskapene, inkludert de mulige teoriene for elektrokromisme, avsluttes derfor kapittelet med en gjennomgang av foreslåtte defektsituasjoner i materialet ved ulike betingelser, og påvirkninger dette antas å ha på ledningsevnen.

3.2.1 Elektrokromisme i WO₃

Elektrokromisme i WO₃-filmer er som beskrevet i seksjon 2.2.5 basert på en fargeendring ved tilførsel av elektroner og kompenserende ioner²,



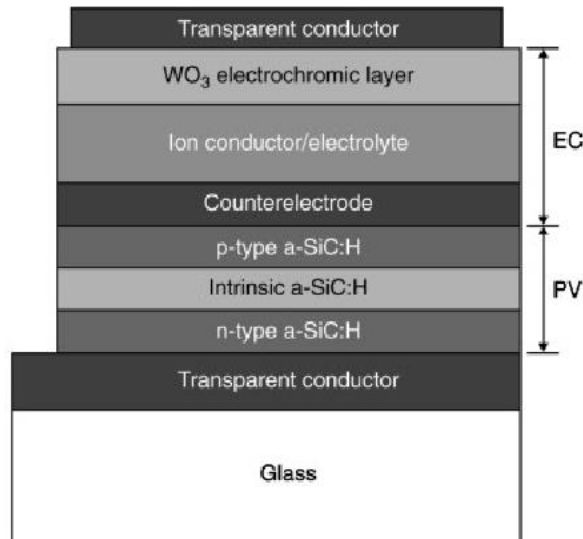
Dette er også blitt bekreftet i form av økt andel W⁵⁺ i materialet ved elektron-ion-tilførsel, observert ved Ramanspektroskopi³⁸. Det blitt forsket mye på elektrokromiske apparater rettet mot ulike bruksområder. Smarte vinduer med fargeskiftende WO₃-tynnfilmlag, som vist på Figur 3. 9, er allerede blitt utviklet.



Figur 3. 9 – Bilde av farging av elektrokromiske vinduer ved tilførsel av ioner og elektroner. Fargingen er fullt reversibel².

Elektrokromiske apparater er oppladbare elektrokjemiske celler, og består av minst to elektroder, separert av en elektrolytt, der ionene injiseres fra¹. Den første elektroden er elektrokromisk, det er denne elektroden som ofte består av tynnfiler av WO₃. Den andre elektroden er ladningskompenserende. Elektrolyttlaget må være ionisk ledende, men elektrisk isolerende. Det er i tillegg nødvendig med to optisk transparente elektroder mot flatene av de smarte vinduene, som strømmen sendes via. Det er i senere tid blitt arbeidet med å kunne la sollys farge vinduene, slik at prosessen bli selvdrevet¹. Dette gjøres ved å kombinere oppbygningen med en fotovoltaisk celle (PV). En slik kombinasjonscelle er beskrevet

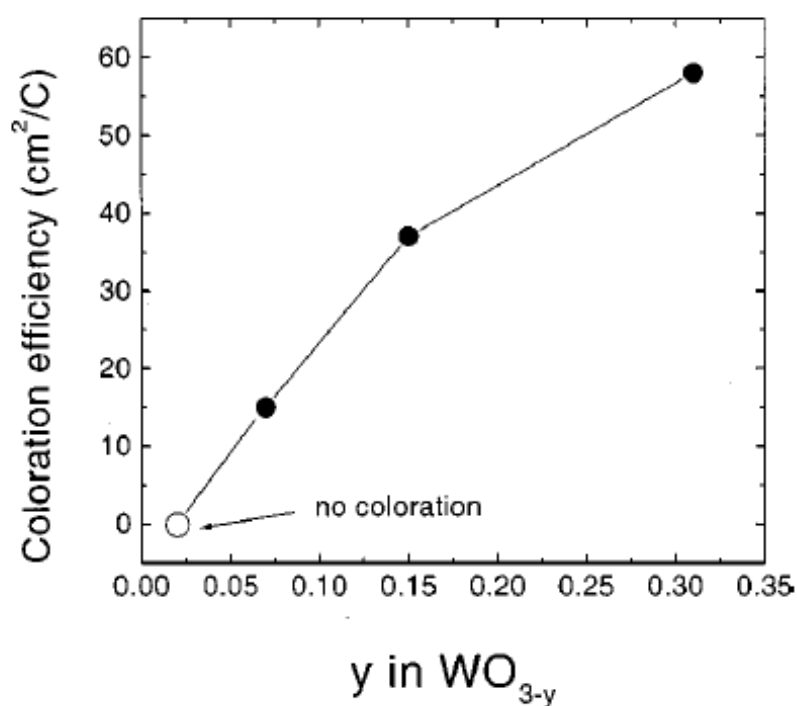
skjematisk i Figur 3. 10. Dette kan gjøres enda enklere i en fotoelektrokromisk celle (PEC), som slår sammen dobbeltcella til en celle med færre elementer. Sekundærelektroden er der gjort optisk aktiv med fargestoff, slik at reaksjonene skjer samtidig.



Figur 3. 10 - Oppbygning av kombinert fotovoltaisk og elektrokromisk apparatur, til bruk på smarte vinduer¹. Halve cellen utvinner energi fra sollyset, mens den andre (elektrokromiske) cellen farger vinduet.

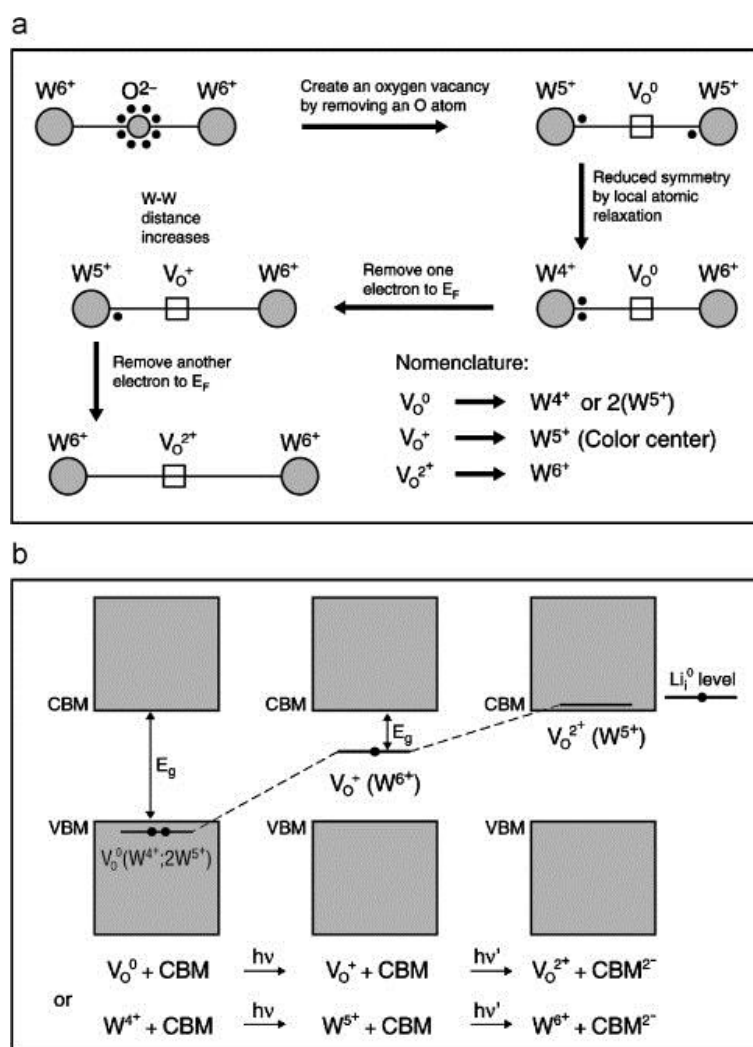
Til tross for denne omfattende studien av materialet, EC-apparaturer og fenomenet, konkluderte Deb¹ i 2008 med at det ikke er funnet en tilfredsstillende modell for fargingsmekanismen. Han mener dette er fordi resultatene tilsynelatende motsier hverandre. Den elektrokromiske effekten er høyest for amorfe tynnfiler med høy uorden, og forsvinner helt for krystallinske oksiderte filmer. Av den grunn, og på grunn av bruksområdet med smarte vinduer, er også det meste av studier knyttet til elektrokromisk WO₃ utført på amorfe tynnfiler. Hvis en tynnfilm er fremstilt ved høy temperatur i svært reduserende betingelser før den oksideres forblir den likevel elektrokromisk, tross oksidasjonen. Farging av materialet kan skje på en rekke andre måter enn elektronisk ved andre kromiske effekter, som blant annet termisk, optisk, ved ioniserende stråling og ved oppvarming i inert atmosfære. De ulike fargeendringene gir samme absorpsjonsspekter, men dynamikken er forskjellig. Fargeendringen ved elektrokromisme er kun reversibel hvis elektroner og ioner innføres og ekstraheres samtidig. Ved optisk farging øker effekten i fuktig atmosfære. Innføring av metallioner eller protoner med samtidig med elektronene fører til fargeendring også i vakuum. I luft kan fargeendring oppnås også uten innførsel av ioner, trolig grunnet protoner fra omgivelsene².

Deb foreslo tidlig at oksygenvakanser spilte en viktig rolle for fargeendringsmekanismen¹. Senere har flere andre mekanismer blitt forslått. Faughnan et al.³⁹ beskrev prosessen med en intervalens ladningsoverføring (intervalence charge transfer, IVCT), der elektroner blir fanget av W, og fargen skal oppstå ved overføring av de tilførte elektronene over en energibarriere til nye W på nærliggende gitterplasser, slik at det skjer bytte mellom hvilket ion som er i tilstand W^{5+} og W^{6+} . En annen teori, som også baserer seg på at elektronene er fanget, går på dannelsen av små polaroner. Det blir antatt at uordenen i de amorfe filmene reduserer elektronenes midlere fri veilengde til en slik grad at dannelsen av små polaroner, ved sterk interaksjon med gitteret, kan være gunstig⁴⁰. Det blir også beskrevet en overgang til metallisk ledning ved 32 % H. Det blir antatt at dette skyldes at elektronene blir delokaliserte. IVCT og polaronteoriene er ifølge Deb allment aksepterte, men han beskriver begge to som mangelfulle¹. IVCT burde ikke gi fargeendring, ifølge Deb, da konfigurasjonene før og etter elektronoverføring er energetisk ekvivalente. Dessuten klarer ikke teorien å forklare hvorfor det ikke skjer fargeendring i WO_{3-x} for $x < 0,3$, hevder Deb. Målinger av fargeeffektivitet, i en artikkel Deb selv er medforfatter på, har derimot vist at fargeendring skjer for langt lavere x, selv om effektiviteten øker med økende oksygenmangel³⁸. Figur 3. 11 viser at effekten øker med økende understøkiometri, men at den kun er helt fraværende ved svært støkiometriske sammensetninger ($y=0.02$ på figuren).



Figur 3. 11 - Fargeeffektivitet i WO_{3-x} , (skrevet som $3-y$ på figuren) som funksjon av understøkiometrien³⁸.

Polaronteorien stemmer med enkelte observerte trender, men Deb¹ stiller spørsmålsteget til dannelsen av små polaroner i et sterkt ionisk materiale som WO₃. Optiske absorpsjonsspektre har bekreftet dannelsen av store polaroner i svakt understøkiometrisk WO_{3-x} (x<0,001) over -27 °C, mens det ved lave temperaturer alltid skal finnes små polaroner med grunntilstand som bipolaron⁴¹. Deb¹ foreslår en ny mekanisme, som, i likhet med deres tidligere modell, baserer seg på oksygenvakanser som fargesenter, se Figur 3. 12. Når oksygen fjernes fra materialet, som vil skje ved reduserende betingelser, foreslår Deb at to elektroner blir igjen på to wolfram assosiert med vakansen, W⁵⁺, og vakansen kan sees på som en effektivt nøytral vakans. Når et elektron eksiteres vil Coloumbrepulsjonen mellom wolframatomene og den nå positive vakansen ifølge Deb forskyve wolframatomene, og danne en tilstand tilsvarende et fargesenter i båndgapet. Overgangen mellom denne og den helt eksiterte tilstanden med W⁶⁺ tilknyttet dobbelt positiv ladet vakans vil kunne gi fargeeffekten.



Figur 3. 12 – Modell for den elektrokromiske fargeendringen i WO₃, basert på vakanser¹.

Tao He³⁷ hevder at det finnes lite belegg for å finne slike fargesentre i oksider, og at den store endringen i optisk tetthet krever så høy fargesentertetthet at denne ikke kan forklares med fargesentre. Det er riktignok som nevnt tidligere blitt påvist relativt høy andel W^{5+} i reduserte prøver, og skjærplan er påvist selv ved strukturer som er varmebehandlet ned mot 350 grader. He beskriver også svakheter i de andre modellene, og hevder at IVCT og polaronmodellene ikke har noen god forklaring på hvorfor fargeeffekten øker med økt oksygenmangel³⁷.

Fotokromisme

Fotokromisme i materialet, som gir tilsvarende fargeendring som EC effekt ved bestråling, har blitt beskrevet ved at WO_3 -filmer i tillegg til W^{6+} -tilstander består av noen W^{4+} -tilstander, samt adsorbert vann. Det skal være mer av disse tilstandene i reduserte filmer enn i de støkiometriske³⁷. Vannet vil kunne splittes til oksygenradikal og protoner av fotoinduserte hull, radikalene vil kunne bli til oksygenmolekyl eller fanges av oksygenvakanser, mens protonet kan festes ved et hydroksyl- eller oksygenion. Imens vil fotoinduserte elektroner kunne redusere W^{6+} til W^{5+} , det resulterende absorpsjonsbåndet tolkes av He som små polaronoverganger mellom de ulikt ladede kationtilstandene. Denne modellen forklarer at effekten er avhengig av oksygenunderskudd med at det i fullt oksiderte filmer kan være gunstig med en reduksjon direkte fra W^{6+} til W^{4+} .³⁷ I så fall vil ikke reduksjonen som gir fargeendring kunne skje. I tillegg drøyer oksygenvakanser rekombinasjonsprosessen mellom hull og elektron ved å ta til seg oksygenradikaler midlertidig.

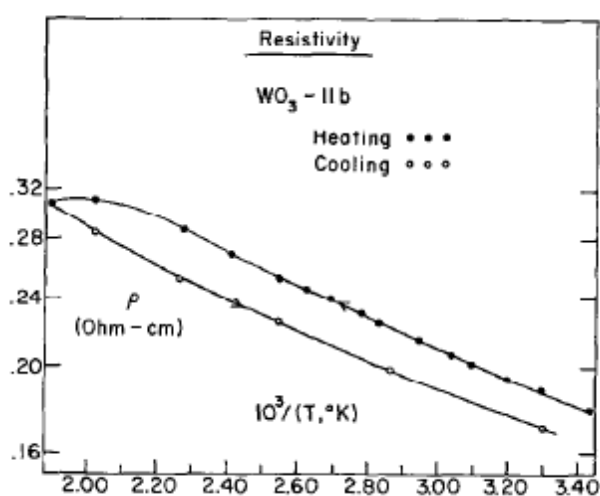
3.2.2 Ledningsevнемålinger

Ledningsevнемålinger ble i 1970 foretatt av Berak og Sienko²⁷ på énkrytaller av både støkiometrisk og ikke-støkiometrisk WO_3 . Målingene ble utført fra -173 til 227 °C. Ved de høyeste temperaturene var ledningsevnen på rundt 0,30 Ωcm . Aktiveringsenergien ved svært lave temperaturer var 0,23 eV, hvor mesteparten skal skyldes ladningsbærerenergering. For svært redusert materiale var aktiveringsenergien langt lavere, rundt 0,1 eV. Motstanden i det støkiometriske materiale ved temperaturer under 230 °C er vist på Figur 3. 13. Endringene mellom oppvarming og avkjøling ble, utfra hallmålinger antatt at skyldes ikke-reversible reaksjoner fra ytre effekter ved målingene.

Det skal ha blitt observert mikroskopiske mørke områder rundt de lys gule wolframoksidområdene, det ble derfor antatt at støkiometriendringen selv ved lav

understøkiometri heller skyldtes områder med skjærplan, enn oksygenvakanser. Halleffektmålinger fra samme studie tyder på at elektronene fra reduksjonen er lokaliserte, men lett tilgjengelige.

Varmebehandling av énkrySTALLene ved $\log p_{O_2}$ på mellom -0,01 og -10,2 ga støkiometrier mellom 2,999925 og 2,9877²⁷, som vist på Figur 3. 14. Den rene skjærplanstrukturen med høyest oksygeninnhold som er eksperimentelt observert er $W_{25}O_{73}$, dette tilsvarer støkiometrien $WO_{2,92}$. KrySTALLene i studien skulle derfor fortsatt ha WO_3 -struktur, men kan, som observert, ha områder med ulik støkiometri, eller enkelte skjærplan spredt i strukturen.



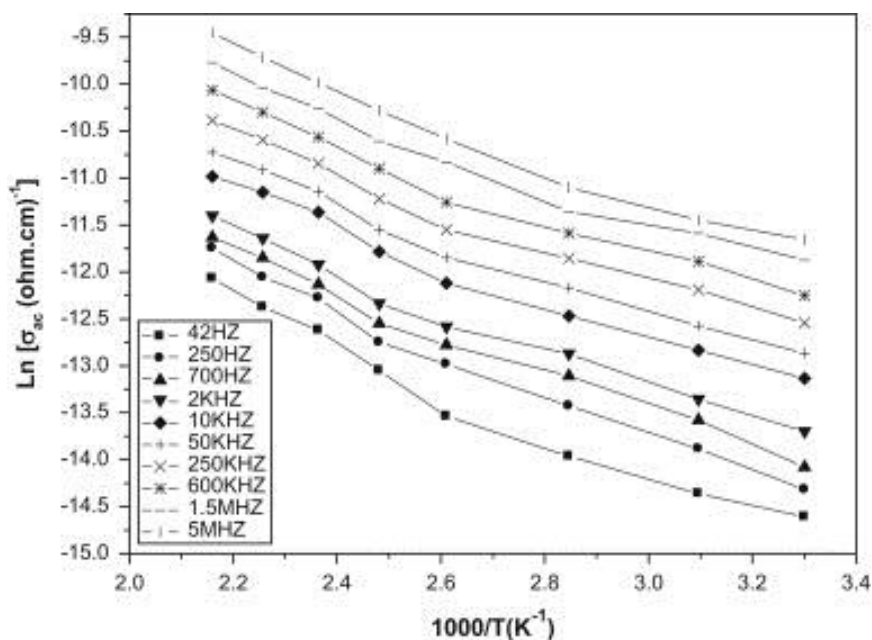
Figur 3. 13 - Logaritmisk resistivitet som funksjon av invers temperatur i énkrySTALL av WO_3 ved temperaturer over romtemperatur²⁷.

CHARACTERISTICS OF OXYGEN-DEFICIENT CRYSTALS STUDIED				
Crystal	Annealing gas	$-\log p_{O_2}$ (atm)	Assigned composition	Twin ^a patterns
227b	O ₂	0.01	$WO_{2.999925}$ ± 0.000035	N
225a				
222b	O ₂	1.11	$WO_{2.99991}$ ± 0.00002	N
222a				
218b	O ₂ -Ar	3.14	$WO_{2.99980}$ ± 0.00003	N
218a				
219b	O ₂ -Ar	4.16	$WO_{2.9988}$ ± 0.0001	N
219a				N + a few (100) walls
220a	Ar	> ~ 5	$WO_{2.998}$	N + some (100) walls
223b	CO ₂ -CO	8.1	$WO_{2.9954}$ ± 0.0001	((110)) + (100)
223a				
2271a	CO ₂ -CO	10.2	$WO_{2.9877}$ ± 0.0003	((110)) + (100)

^a N refers to the normal alignment of crystals with *a* axis the direction of current.

Figur 3. 14 - Komposisjon til ulike WO_3 -krySTALLer etter varmebehandling ved ulike partielle oksygentrykk²⁷

Ledningsevne målinger ble også nylig utført på tabletter av WO_3 av El-Nahass som funksjon av frekvens, mellom 30 °C og 130 °C⁴² (Figur 3. 15). Ut fra frekvensavhengigheten ble det konkludert med at ledningen foregår ved en termisk aktivert hoppmekanisme. Ledningsevnen for 10kHz-punktet er ved 130 °C på $1,6 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$. Det ble også utført impedansspektroskopi, men sveipene ble ikke dekonvoluttert eller tydelig plottet, og er derfor ikke inkludert her.



Figur 3. 15 – Temperaturavhengigheter til ledningsevnen til en WO_3 ved ulike frekvenser⁴².

Impedansmålinger

Tabletter av WO_3 har også blitt karakterisert med elektronmikroskopi og impedansspektroskopi ved romtemperatur⁴³. Prøvene var mellom 94 og 98 prosent tette, sintret under trykk ved 1120 °C i oksiderende betingelser i 4-14 timer. Ved mikroskopi ble det funnet ulik grad av understøkiometri i materialet. Med TEM ble det observert tydelige skjærplan og tunnelstrukturer, mens det i SEM ble sett skarpe bruddflater som kan skyldes skjærplan. Det ble sett en forskjell på oksygeninnholdet nær korn grenser og innholdet i bulken av kornene. Nær korn grenser, porer og overflater ble det funnet mer oksygenrike faser. Impedansspektroskopi viste at korn grense motstanden var mye høyere enn for bulk, noe som stemmer med oksygen gradienten som er foreslått, ettersom oksygenfattige områder skal gi høyere ledningsevne. Korn grense motstanden var 239 Ω i tablettene med lengst sintringstid, og mellom 33 og 0,7 Ω for de med 4-8 timers sintringstid⁴³, som trolig har lavere

oksygeninnhold. Bulkverdier var vanskelig å trekke ut fra impedansspektrene, grunnet den lave motstanden. Korngrensekapasitansen var rundt 7 nF for alle prøvene.

Impedansmålinger på tynnfilmer er utført ved 300 °C i luft og svært oksiderende (ozon-) betingelser⁴⁴. Resultatet er presentert i Tabell 3.1. I ozon-atmosfære kan overflatevakanser oppta oksygen, slik at negativt ladet oksygen fester seg ved overflaten, og gir elektronfattig romladningslag, og høyere motstand i hele materialet grunnet lavere elektronkonsentrasjon. Bredden på romladningslaget øker, dette bekreftes av studien ved at kapasitansen til bulk er uendret, mens korngrensekapasitansen minker betydelig. I dette tilfellet har bulk høyere motstand enn korngrense i begge atmosfærer, i motsetning til for tablettene ved romtemperatur.

Tabell 3.1 - Verdier for bulk og korngrense fra impedansspektroskopi på tynnfilmer av WO₃ ved 300 °C i luft og ozon⁴⁴.

$T = 300\text{ °C}$	Air	0,1 ppm O ₃
R_b	$6,14 \times 10^5\ \Omega$	$4,66 \times 10^7\ \Omega$
C_b	$1,74 \times 10^{-10}\text{ F}$	$1,62 \times 10^{-10}\text{ F}$
R_{gb}	$4,12 \times 10^4\ \Omega$	$4,51 \times 10^6\ \Omega$
C_{gb}	$3,43 \times 10^{-6}\text{ F}$	$9,65 \times 10^{-9}\text{ F}$

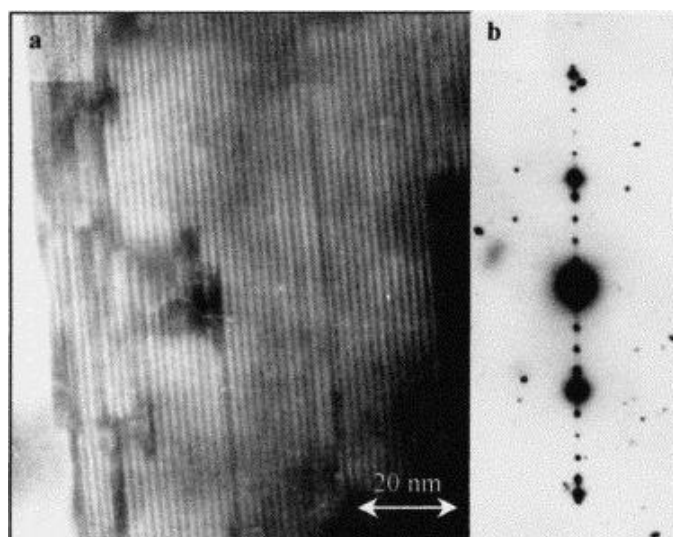
En ledningsevnestudie på tynnfilmer ga aktiveringsenergier til ledningsevnen på 0,19 eV i 10mbar luft, 0,28 eV i 1 bar luft, og 0,42 eV i 1 bar O₂⁴⁵. Endringen med pO₂ blir forklart ved at oksygenvakanser oppfører seg som donorer, og lettere kan donere elektroner når tettheten av dem er høyere. Det blir også beskrevet uendret ledningsevne i filmer med ulik kornstørrelse⁴⁵.

3.2.3 Defekter, strukturendringer og elektrisk ledningsevne

Materialet har i tillegg til de støkiometriske strukturene mulighet til å forme en rekke understøkiometriske strukturer, som nevnt i seksjon 3.1.2. Dette vil påvirke materialets defektsituasjon, som igjen vil ha en effekt på materialets ledningsevne. I denne seksjonen beskrives derfor rapportert oksygenunderstøkiometri i materialet, hvordan dette påvirker materialets struktur ved ulike betingelser, og påvirkninger dette igjen har på ledningsevnen.

WO₃ er i utgangspunktet svakt understøkiometrisk, og ifølge en studie med DFT-beregninger er WO_{3-x}, der $x = 0,167$, ved atmosfæriske betingelser mer stabilt en det støkiometriske oksidet⁴⁶. Dette ble konkludert fra beregninger på kubiske strukturer, og med GGA-potensial som er kjent for å underbinde systemet, men også ved eksperimenter skal det ha blitt observert oksygentap ved atmosfæriske betingelser. Dette kan skje enten ved dannelse av oksygenvakanser og/eller skjærplandefekter. Ved sintring av svakt redusert WO₃ ved høyere temperaturer kan ordnede skjærplanstrukturer med x ned mot 0,034 syntetiseres, altså ved lavere oksygenmangel enn ved vanlige betingelser⁴⁶. Selv ved svært lav understøkiometri, som for $x = 0,0003$, vil det kunne dannes spredte [102]-skjærplan⁷. Dette tilsier at skjærplanstrukturer og kombinasjoner av slike lett kan oppstå ved syntese og målinger selv under vanlige betingelser. Det er ved elektronmikroskopi og XRD funnet skjærplan ved så lav understøkiometri, at det har blitt antatt at isolerte punktdefekter kun dominerer ved $x > 10^{-4}$.⁴⁷

Mohammad et al. har beskrevet strukturelle endringer i tynne WO₃-filmer i fuktig luft ved varmebehandling med og uten substrat⁴⁸. Strukturene varierer fra de støkiometriske fasene, til hydratiserte faser og skjærplanstrukturer. Filmene, på rundt 300 Å, ble preparert på Al₂O₃-substrat ved fordamping av WO₃-pulver i vakuum ved 300 °C. For prøvene som skulle varmebehandles uten substrat ble disse etset bort etter syntesen. Før varmebehandlingen var filmene amorfe, bestående av svært små monokline krystallitter. Ved temperaturer over 100 °C skjer en omkrystallisering, uavhengig av om filmen har substrat. Kornene på 2,5 nm vokser til rundt 100 nm, og den monokline strukturen omdannes gradvis til hydratisert ortorombisk WO₃ $\frac{1}{3}$ H₂O opp til 150 °C. Hydratet omdannes så til heksagonal WO₃ opp til 200 °C, før filmen blir rent heksagonal. Mellom 250 og 400 °C ble det observert store forskjeller i strukturene for filmer varmebehandlet med og uten substrat. For filmene uten substrat skjer det en gradvis forandring tilbake fra heksagonal til monoklin fase, og filmene forblir støkiometriske. Med substrat kan det derimot tydelig observeres skjærplan fra ulike WO_{3-x}-strukturer, som vist på Figur 3. 16, filmene blir altså understøkiometriske i luft ved behandling ved relativt lave temperaturer.



Figur 3. 16 - Tynnfilm varmebehandlet på substrat ved 350 °C. a) TEM-bilde viser tydelig skjærplan i strukturen. b) Store prikker tilsvarer WO₃-strukturen, mindre prikker stammer fra skjærplanene. Strukturen tilsvarer WO_{2,95}⁴⁸.

Det ble også observert diffraksjonsmønstre som passer til skjærplan. For filmer varmebehandlet ved rundt 350 °C ble det observert slike CS-strukturer med ulik planavstand (og da også ulik komposisjon), gjerne 2-3 ulike CS-plan i samme film. Det ble antatt at årsaken til at skjærplanstrukturene kun ble observert i filmer varmebehandlet med substrat, var at disse hadde større korn som vokste langs filmen, det ble dermed større områder der skjærplan kunne ordnes i samme retning. Skjærplan kan trolig også finnes i filmene uten substrat, men her er kornene mindre og med mer spredte retninger, slik at skjærplan er vanskeligere å detektere med TEM.

Oksiderte nanostrenger av W₁₈O₄₉ har vist seg å ha UV superfluoriserende effekt⁴⁹, som er en kollektiv utsendelse av fluoriserende stråling fra eksiterte atomer eller ioner. Det er blitt antatt at fenomenet oppsto fra plan av oksygenvakanser, ettersom elektrondiffraksjonsmønstre av prøvene gir tydelige streker etter defektplan. De observerte plandefektene øker planavstanden fra 0,370 til 0,410 nm, dette er tidligere blitt forklart ved at oksygenvakansene oppfører seg som en positiv enhet og frastøter de nærliggende W-atomene, siden en slik avstandsending er blitt modellert DFT-beregninger⁵⁰. Ettersom oksygendefekter i materialet er kjent for å slå seg sammen i skjærplan og eliminere vakanser, kan dette også tenkes på som skjærplan der hjørnedelende WO₆-oktaedrene blir kantdelende, dette vil også endre planavstanden. Det er i tillegg observert en ny Raman mode i slike strukturer, som øker i intensitet med økende oksygenunderskudd, og som antas å stamme fra defektplanene.

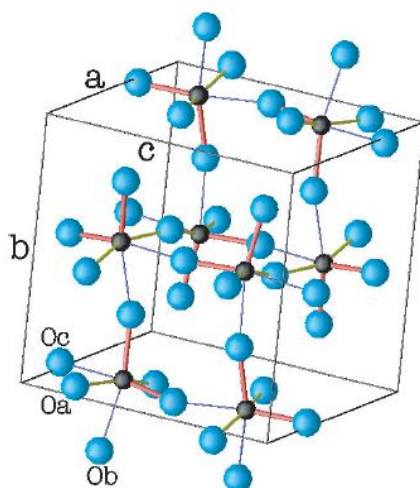
Allpress et. al. oppdaget at krystallografiske skjærplan påvirker de elektriske egenskapene til materialet på to ulike måter²⁶. Ladningsbærertettheten øker, men ladningsbærermobiliteten minker. Det ble vist at ledningsevnen i støkiometrisk WO_3 oppstår ved eksitasjon av elektroner fra grunne donornivåer til ledningsbåndet, mens ikke-støkiometrisk WO_{3-x} ikke viser tegn på bånd-ledningsevne. Det frigjøres to elektroner for hvert oksygenatom som avgis, og for svært lave oksygenmangler, som $\text{WO}_{2,9999}$, stemmer dette med antall ladningsbærere, mens det ved høyere ikke-støkiometri kun ble observert rundt $\frac{1}{4}$ av det forventede antallet. Dette kan forklares med fanging av ladningsbærere, mest sannsynlig ved skjærplanene. Ved synkende oksygeninnhold ble det også observert en endring i temperaturavhengigheten til mobiliteten fra longitudinal gitterspredning til en hoppemekanisme²⁷. Det ble foreslått at det finnes regioner med og uten defekter i WO_{3-x} , med ulik ledningsevнемekanisme. I motsetning til båndledningsevnen ved støkiometriske regioner, vil det ved endring i komposisjon kunne dannes lokaliserte tilstander over bunnen av ledningsbåndet. Dette er også bekreftet blant annet ved XPS, ved at det finnes en økende andel W^{5+} -tilstander i mer oksygenfattige strukturer.

Eksperimentelle data har vist motstridende resultater angående de understøkiometriske fasenes elektriske egenskaper. Elektriske transportmålinger på nanotråder av $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ viser halvlederegenskaper⁵¹, samtidig har bulkprøver av samme struktur vist resistivitet med metallisk avhengighet³². Migas et. al.⁵² legger ut ifra DFT-beregninger frem et forslag til hvorfor målingene ikke stemmer overens, dette er gjennomgått i seksjon 3.3.2.

3.3 DFT-beregninger

3.3.1 DFT-studier av WO_3

Ulike krystallstrukturer av WO_3 med og uten oksygenvakanser er studert med CASTEP-koden⁵³, med Vanderbilt pseudopotensialer med PBE exchangekorrelasjonsfunksjoner. Båndgapet til den RT monokline fasen ble regnet til å være 1,71 eV. En splitting i tilstander gir ulike W-O lengder i ulike retninger, dette er også observert med GGA og LDA⁵⁴. Splittingen gir bindingslengder for W-O mellom 1,78 og 2,10 Å med GGA, med alternerende avstander i b og c-retning, som vist på Figur 3. 17.



Figur 3. 17 – Anisotropitet i bindingslengdene mellom W og O i WO_3 , der blå tynne streker viser lange bindinger, røde i samme retning er korte, mens de grønne bindingene er de middels lange bindingene i retningen der det ikke er anisotropitet⁵⁴.

Dannelsesenergiene for vakansene er på 2,87 eV i c-retning, med størst forskjell i bindingslengde, og 3,54 eV i a-retning, der alle bindinger er middels lange. Dette er regnet med SIESTA-koden og en supercelle med 16 W-atomer (doblet enhetscelle), og gir båndgap på kun 1 eV, mindre celle ga mindre gunstig dannelse. Med vanderbilt pseudopotensialer ble kun en enhetscelle benyttet, dannelsesenergiene var her mellom 3,4 og 4,5 eV⁵³. I pseudopotensialstudien ble det funnet at vakanser øker W-W-avstanden langs vakansretningen. Ladningsfordelingen ble regnet ut til å være rundt $\text{W}^{5,78+}$ og $\text{O}^{1,93-}$ i de perfekte strukturene. For RT monoklin struktur senkes ladningen ved to ulike W til 4,6 og 5,4 ved introduksjon av en vakans, det kan derfor være mulig med par med ladning 4+/6+ i materialet, noe som ikke var sannsynlig for noen annen struktur. Vakanser minker båndgapet for de fleste strukturene.

Bånddispersjonen nær båndgapet til lavtemperaturfasene, unntatt LT monoklin og den heksagonale, er regnet ut med GGA til å variere svært lite mellom de ulike fasene²⁸. Den monokline LT båndstrukturen sies også å være en forskyvning av de andre fasenes, og det er bare de tetragonale og heksagonale strukturene som har helt ulik bånddispersjon. Under 740 °C, ved overgangen til tetragonal struktur, kan det derfor, under rimelige betingelser, antas at de ulike fasene har liknende egenskaper. Vakansberegninger er derfor bare gjort på den monokline strukturen. Båndgapet minker med rundt 0,5 eV ved tilførsel av en vakans. Flere studier enes om at valensbåndet har oksygen p-karakter, mens ledningsbåndet har wolfram d-karakter^{28, 53, 54}.

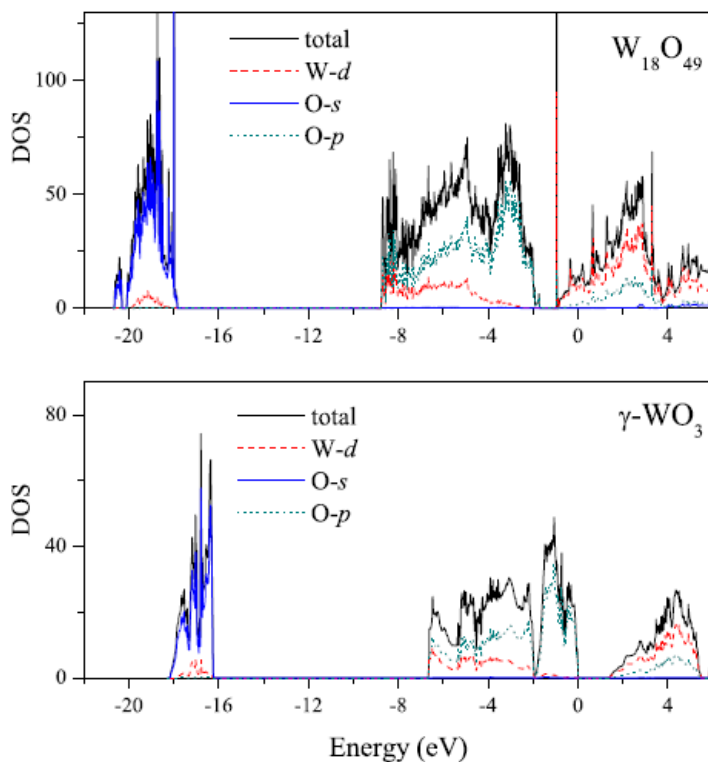
Hybridfunksjonalberegninger har senere vist seg å kunne reprodusere det eksperimentelle båndgapet, som er mellom 2,6 og 3,2 eV⁵⁵. Det planbølgebaserte potensialet HSE06 gir båndgap på 2,80 eV, som passer godt med det eksperimentelle. B3LYP, som er basert på orbitaler, og er mindre beregningsmessig krevende, med 20 % HF gir 3,13 eV. De ulike fasene, med unntak av den forenklede kubiske, er svært like hverandre i energi, kun noen få meV skiller. Dette er også tilfellet med vanterbilt pseudopotensial⁵³. Det ble her spådd et indirekte båndgap, men forskjellen til det direkte var kun 0,01 eV⁵³. For B3LYP ble det konkludert med at selv om materialet blir rapportert som indirekte halvleder, så er forskjellen mellom båndgapene så små at det er vanskelig å konkludere med dette, da hybridfunksjonalberegninger har gitt direkte båndgap⁵⁵.

3.3.2 DFT-studier av WO_{3-x}

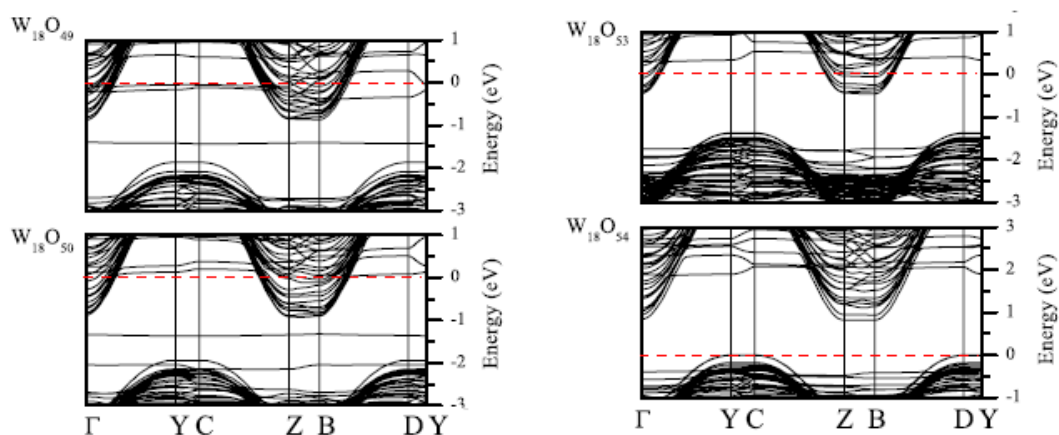
Migas et al har også gjort DFT-beregninger på PC-strukturer av WO_x, der x er mellom 2,625 og 2,92⁵². Disse er W₃₂O₈₄, W₃O₈, W₁₈O₄₉, W₁₇O₄₇, W₅O₁₄, W₂₀O₅₈ og W₂₅O₇₃. De er alle, som nevnt i seksjon 3.1.2, observert eksperimentelt, men det har vært usikkert om disse er metalliske eller halvledende. Utfra båndstrukturen antar Migas et al. at alle fasene metalliske, men for fasene med høyest oksygeninnhold, W₂₀O₅₈ og W₂₅O₇₃, er Ferminivået delvis i ledningsbåndet og delvis i båndgapet. Ladningsbærerkonsentrasjonen skal også være høy for samtlige, men minker fra $1,62 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ til $2,90 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ når støkiometrien i serien endres fra 2,625 til 2,92. Båndstrukturen for Magnélifasene er ulik støkiometrisk WO₃, men plott av tilstandstetthet (Density of states, DOS) er svært like for de to strukturtypene. Den ene store forskjellen er nettopp at Ferminivået er i ledningsbåndet til de metalliske Magnélifasene, og ikke i båndgapet. I tillegg har to av fasene, W₁₈O₄₉ og W₃₂O₈₄, en lokalisert topp med høy tilstandstetthet rett over båndgapet, tilhørende W d-orbitaler, se Figur 3.18. Dette kun observert i strukturene med W-O-forhold 2,72 og 2,625

Ved tilførsel av ekstra oksygenatomer interstitielt i strukturen vil oksygenet kunne festes til oktaedre i flere ulike posisjoner i strukturen. Dette gir en senkning i konsentrasjonen av ladningsbærere, og støkiometrien kan gradvis bygges opp til WO₃-støkiometri for 5 oksygeninterstitielle (W₁₈O₅₄). Ferminivået skifter i følge studien fra ledningsbåndet til båndgapbunnen ved tilførsel av det femte oksygenet⁵², se figur 3.19. Det blir dermed antatt at overvekt av interstitielt oksygen på overflaten, i visse betingelser, kan føre til at nanotråder og staver kan vise halvledende egenskaper, selv om innsiden vil forbli metallisk. Dette støttes av

at bulkmålinger viser metalliske egenskaper. Enkelte interstitielle posisjoner bidrar ikke til å danne oktaedre, og kan øke elektronkonsentrasjonen, men disse posisjonene har noe høyere energi. Oksygenvakanser vil også øke ladningsbærerkonsentrasjonen, men båndstrukturen blir veldig forskjellig i forhold til hvor oksygen fjernes fra.



Figur 3. 18 – Plott av DOS for $W_{18}O_{49}$ og WO_3 . Tilstandstetthetene er svært like, med unntak av Fermivåets plassering, og en lokalisert topp i den reduserte strukturen. Toppen er ikke påvist for andre WO_{3-x} -strukturer med høyere oksygeninnhold.



Figur 3. 19 - Venstre (fra topp): Båndstruktur for $W_{18}O_{49}$, støkiometrisk og med en oksygen interstitiell. Rød stiplet linje er Fermivået. Høyre: Båndstruktur for $W_{18}O_{53}$ og O_{54} , $W_{18}O_{49}$ med hhv. 4 og 5 oksygeninterstitielle. Sistnevnte har WO_3 -støkiometri, og er halvledende, noe som synes ved at Fermivået ikke lenger krysser ledningsbåndet⁵².

3.3.3 GGA+U

Som vist i tidligere avsnitt kan hybridfunksjonaler reprodusere eksperimentelle båndgap bedre enn GGA og LDA⁵⁵, men dette gir også økte beregningstider. En av svakhetene til GGA og LDA er at elektroninteraksjonen blir dårlig beskrevet, noe som særlig er tydelig for metallenes d-orbitaler. Dette kan korrigeres med en empirisk tilpasset Hubbard U-parameter, og skal gi bedre båndgap, og riktigere reduksjonspotensialer⁵⁶. I et stort arbeid med utregning av dannelsesenergi til ternære oksider fra de binære via DFT, med bruk av GGA+U for innskuddsmetaller, ble wolframoksider utelatt⁵⁶. Årsaken til dette var at det for wolframoksider ikke ble funnet noen tilpasning av U-parameteren som reproduserte eksperimentelle entalpier. Studien konkluderer med at bruk av GGA+U istedenfor GGA var kritisk for nøyaktigheten av dannelsesenergier for innskuddsmetaller, selv når det ikke skjer merkbar endring i metallets oksidasjonstilstand.

4 Eksperimentelt

4.1 Prøvepreparering

Den første prøven ble presset fra kommersielt tilgjengelig pulver fra Sigma Aldrich, for så å bli spark plasma sintret (SPS). Den andre prøven ble våtkjemisk syntetisert fra W-pulver og H_2O_2 . Denne ble sintret ved Hot Pressing (HP). Flere av prøvene ble slipt og polert før karakterisering og måling. Alle prøver ble karakterisert med røntgendiffraksjon (XRD) og elektronmikroskop (SEM) før måling, og i flere tilfeller ble det også utført karakterisering underveis i, eller etter målinger.

4.1.1 Syntesemetoder

Våtkjemisk fremstilling av WO_3

Prøven som skulle sintres med Hot Pressing, HP1, ble fremstilt ved å løse 8,067 g W i 60 mL H_2O_2 , i en forenklet versjon av syntesen beskrevet av Huang et al.⁵⁷. Reaksjonen er svært eksoterm, og ble utført i vannbad. Etter 16 timer var alt metallet løst. Løsningene ble så satt på en 40 °C kokeplate med 300 rpm røring til all vesken var fordampet. Dette tok 3 døgn. Produktene ble varmebehandlet ved 300 °C i 2 timer, før de ble mortret for hånd til jevnt pulver.

4.1.2 Sintringsmetoder

Spark Plasma Sintring

En kaldpresset WO_3 -prøve, som SPS1-3 er dannet fra, ble sintret ved 900 °C ved spark plasma sintring. Metoden benytter seg av strøm sendt gjennom pulver i en grafittpresse, dette gir en indre temperaturendring som forkorter sintringstiden til noen få minutter. Karbon benyttes under prosessen. Metoden er kjent for å øke tettheten på materialet.

Prøven var svart/metallisk etter sintring, og ble derfor varmebehandlet i luft i 12 timer ved 600 °C. Etter dette var prøven grågrønn, ikke gulgrønn som er vanlig for WO_3 , og høyt karboninnhold i prøven ble oppdaget med SEM. Karbonet ble forsøkt oksidert bort ved flere

varmebehandlinger i luft. Den lengste var ved 700 °C i 60 timer. Karboninnholdet i prøven virket fortsatt høyt, da nesten like store mengder ble detektert med EDS som før varmebehandlingen. I tillegg var prøvens indre langt mørkere enn overflaten, og det mørke området minket noe etter varmebehandling. Prøven hadde tydelige sprekker etter sintring, og etter varmebehandling sprakk prøven opp i flere biter på grunn av prøvens størrelse. Grunnet få tegn til annen sprekkdannelse også ved lysmikroskop og SEM, ble det målt videre på prøvebitene. Prøven var på forhånd målt og veid, tetthet og areal ble derfor funnet ved å veie hver bit som vist i Tabell 4.1.

Tabell 4. 1 - Prøvedimensjoner og vekt for SPS-prøvebitene

Prøve	Vekt (g)	Tykkelse (mm)	Areal (mm ²)
Spark plasma sintret tablett (hel)	9,066	2,84	346,36 (21 i diameter)
SPS1 (nest største)	0,947	2,84	50,12
SPS2 (største)	1,403*	1,33	50,20
SPS3	-	2,80	31,5

*før nedsliping til tynn prøve, med tykkelse 2,84 mm.

Hot Pressing

I likhet med spark plasma sintring utføres også sintring ved Hot Pressing (HP) i en grafittpresse, og benyttes for å få tettere prøver. Forskjellen ligger i at ved HP påføres temperaturen utenfra i en ovn istedenfor ved strøm gjennom prøven, og sintringen blir induisert ved å påføre trykk når materialet er plastisk nok til å tåle dette. Prøvene ble sintret ved 900 °C. Sintringen foregår under vakuum, ved 3,65 kPa/cm² press i 45 min.

Den hotpressede tabletten hadde etter oksidasjon en vekt på 6,5758 g, tykkelse på 2,10 mm og radius på omtrent 25,33 mm. Prøven sprakk opp etter sintring, og en av disse bitene (HP1) ble brukt til ledningsevнемålingene. Dimensjonene på denne biten er noe usikre, men dette skal ikke ha innvirkning på resultatene ettersom det i firepunktsmålinger kun blir korrigert for tykkelse. Teoretisk tetthet ble funnet med Pearson til å være 7,29 g/cm³, for monoklin WO₃, tettheten ble dermed regnet ut til å være omtrent 85,2 %.

Prøven var sort av karbon fra pressinga, og etter sliping hadde prøven en klar blålilla metallisk farge. Prøven ble deretter oksidert i 16 timer ved 500 °C i ren oksygenatmosfære. Selv om karbon også benyttes ved denne sintringsmetoden, var det ikke tegn til at like mye karbon hadde diffundert inn i prøven som for SPS-prøvene. Det ble ikke detektert karbon med EDS, det ble derfor antatt at dette ikke vil være en stor forurensning i prøven. Prøvene hadde også en langt lysere grønnfarge enn den spark plasma sintrede prøven. Sprekker var synlig før oksidasjon, etter oppvarming sprakk prøva i tre store biter, også disse var store nok til å kunne måles på, med lite tegn til sprekker innad i prøvebitene.



Figur 4. 1 – Hotpresset prøve, med biter som nettopp er oksidert i gult, og biter som er blitt mørkere grønne etter varmebehandling i luft over tid.

4.1.3 Sliping og videre preparering

SPS1 ble kun varmebehandlet kort før måling. SPS2 ble varmebehandlet i 60 timer, og overflaten ble slipt bort med 800 μm -papir, for å fjerne karbonoverskudd ved overflaten. SPS3 ble varmebehandlet og slipt tilsvarende SPS2.

To prøvebiter fra tabletten fremstilt ved SPS ble i tillegg støpt inn i oppløselig epoxy og slipt med papir sandpapir på 800, 1200, 2400 og 4000 μm for mer nøyaktig karakterisering. Prøvene ble varmebehandlet i henholdsvis 6 og 60 timer i luft.

4.2 Strukturell karakterisering

4.2.1 XRD

Røntgendiffraksjon ble benyttet for å indentifisere krystallstruktur og undersøke at prøvene var enfaset. Det ble også benyttet underveis og etter målinger, grunnet lange likevektstider, som kunne skyldes reaksjoner. Alle eksperimenter ble utført med et Siemens D5000 diffraktometer med Bragg-Brentano θ - 2θ oppsett. Røntgenkilden består av et røntgenrør med en kobberanode, som produserer karakteristisk stråling. Ved hjelp av en monokromator blir K-alfa strålen med bølgelengde 0,1541 nm skilt ut, og benyttet til diffraksjonen. XRD ble utført på pulver og tabletter, før og etter sintring og målinger. Resultatene ble analysert med EVA (Bruker), og sammenliknet med mønstre fra databasen PDF (Powder Diffraction File).

4.2.2 SEM

Sveipelektronmikroskopi ble benyttet for semi-kvantitativ analyse av prøvens sammensetning, analyse av prøvens morfologi og for å undersøke om prøvene var enfaset. Prøvene ble også undersøkt før og etter reduksjon, etter sliping og polering i ulike medier og etter elektrodereaksjoner.

Mikroskopet som ble benyttet er av typen Quanta 200 SEM fra FEI, og har elektronstråle fra en Field Emission Gun (FEG). Akselerasjonsspenningen kan variere mellom 0,5 og 40 eV. I oppgaven er det stort sett benyttet mellom 10 og 20 keV. Det er også mulig å ta bilder i lavvakuum, dette vil hindre oppladning og skading av prøven, men gir dårligere kontrast. Ettersom prøven er relativt ledende (n-leder) er de fleste bilder tatt ved høyvakuum. For sammensetningsanalysen ble mikroskopets EDS system, EDAX, benyttet. Oppløsningen på spektret, og begrensninger knyttet til instrumentets oppbygning, gjør det vanskelig å detektere og skille mellom lette grunnstoffer, som oksygen og karbon.

4.3 Elektriske målinger

4.3.1 Oppsett og apparatur

Elektroder

Det ble benyttet platinaelektroder på alle prøvene. På den første SPS-prøven ble benyttet platinamaling med flux (Metalor Technologies Ltd, 6082 Pt Paste, with flux), dette ble også forsøkt på de første HP-prøvene. Dette ble gjort ettersom Pt-maling uten flux skal brennes ved 1000 °C, som gir en fare for avdamping av materialet og kontaminering av ovner og annet utstyr. Elektrodene ble malt lagvis og tørket ved 120 °C i 20 min for hvert lag. Pt-nett ble presset og lagt på mellom lagene, før elektrodene ble brent ved 850 °C i 30 min. Det ble senere vist at vismut i elektrodemalingen kan ha reagert med prøven. Dette ble tydelig ut ifra målinger, prøvens farge, morfologi og kornstørrelse etter målinger. SEM-bilder og observasjon av de mer porøse HP-prøvene etter elektrodebrenning gjorde dette enda tydeligere, da reaksjonen her spredde seg raskere gjennom prøven, se seksjon 7.1.3. På senere HP-prøver ble det derfor forsøkt elektroder av sølv, gull, og platina uten fluks, alle brent ved 850 °C. Søvelektrodene viste en kraftig reaksjon, med dannelse av krater, mens gullelektroden festet seg dårlig til overflaten. Pt-elektrode uten fluks (Metalor Technologies Ltd, 6926 Pt Paste), brent noe lavere enn manualen tilsier, ble derfor valgt til videre målinger. Ettersom ledningsevnen i materialet er høy ble det også forsøkt firepunktsmålinger uten påmalte elektroder.

Probostat celle

For ledningsevne målinger og impedanssveip ble prøvene montert i en Probostat målecelle fra NorECs, som vist på Figur 4.2. Målecella som ble benyttet er identisk til den avbildede cella, med unntak av det ytre røret, der kvartsglass ble benyttet istedenfor alumina. Målecella gjør det mulig å måle elektrisk ledningsevne ved ulike temperaturer og gassatmosfærer. For topunktsmålinger ble fire platinatråder koblet til utgang for lav spenning (LV), høy spenning (HV), lav strøm (LC) og høy strøm (HC) i målecella. Pt-trådene for LC og LV ble festet i hver sin ende av en flatpresset hånd av Pt-tråd, og lagt på den ene siden av prøven. Det samme ble gjort med HC og HV på prøvens andre side. Prøven ble holdt på plass ovenfra av en aluminaplate med påfestede aluminastenger, som er festet til bunnen av cella med

springfjær for jevnt feste. På utsiden av cella er det egne utganger for HV, HC, LV og LC. Disse kobles via ledninger til impedansspektrometeret, der impedanssveip og ledningsevne målinger ved konstante frekvenser ble foretatt. For temperaturmåling og styring av ovn ble et termoelement, basert på spenningsforskjell mellom platina og platina-rhodium, plassert så nær prøvehøyde som mulig. Røret på målecella ble så heist opp i en ovn og festet. I målecella er det også et indre og ytre gassrør, slik at det er mulig å lage ulike gassblandinger på hver side av prøven. Dette ble ikke benyttet i oppgaven, kun en gassblanding ble tilført cella av gangen.

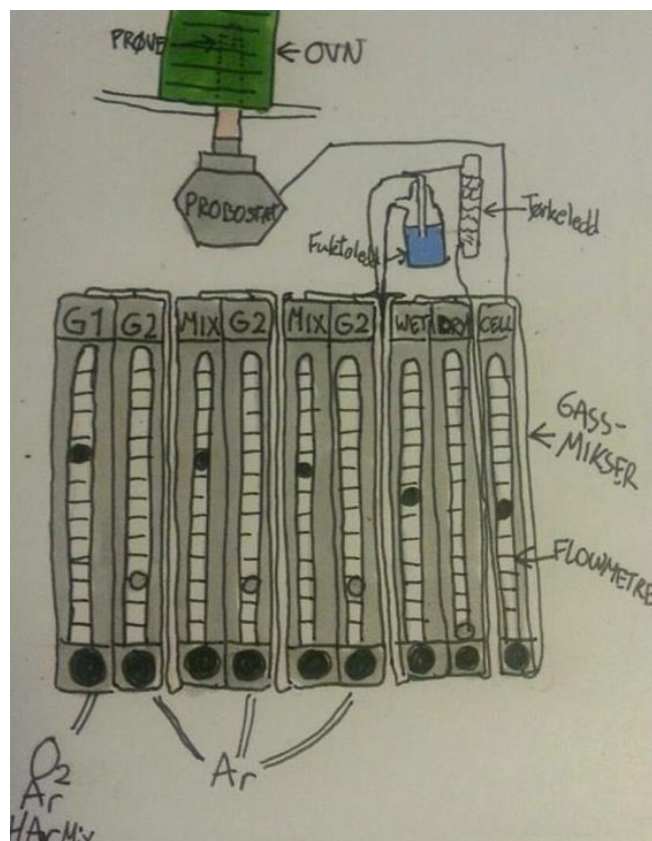


Figur 4. 2 - Bilde og skjematisk skisse av en Probostat celle lik den som ble benyttet i oppgaven. Hentet fra NorECs hjemmesider.

Gassblander

For å måle ledningsevnen, og dermed karakterisere materialets defektstruktur, må prøvens omgivelser kontrolleres. I denne oppgaven har ledningsevne blitt målt i tørr og fuktig oksygen, luft og argon, samt blandinger av disse i ulike blandingsforhold.

Gassblanderen består av inputgasser som kan velges mellom, våt- og tørkeledd til å variere vanndamptrykket og flowmeters der blandingsforhold og total gassmengde bestemmes. Fra det siste flowmeteret går gassen inn i cella. En skjematisk tegning vises i Figur 4.3. På illustrasjonen er kun ett fukteledd tegnet. I oppgaven ble det derimot benyttet en gassblander med to tilkoblede fukteledd. I det første fuktes gassen av vanndamp fra rent vann, i det andre bobles gassen gjennom vann med KBr for å begrense gassfuktigheten. Dette gjøres for å hindre kondensasjon av vann i rørene.



Figur 4. 3 – Illustrasjon av oppsett med gassblander med mulighet for ulike inputgasser, og med ledd for tørking og fukting. Tegningen illustrerer hvordan ulike gasser kan sendes gjennom gassblanderens med mulighet for å kontrollere mengdeforholdet ved å styre høyden på glasskuler (sort) eller tantalkuler (grå) for hver gassblanding. Jo høyere kulen er, jo mer gass sendes gjennom den delen av blanderen. Til slutt ender den valgte gassblandingen opp i målecella, en probostat. På illustrasjonen er det for oversiktens skyld kun tegnet inn et fukteledd, men fukteleddet består egentlig av to ledd. Ett der gassen fuktes av vanndamp fra rent vann, og ett der den bobles gjennom vann med KBr for å begrense gassfuktigheten. Gassblanderens som ble benyttet i oppgaven hadde også et eget tilsvarende sett fukteledd med D_2O .

4.3.2 Ledningsevne målinger og impedanssveip

Impedansspektrometrene som ble benyttet i oppgaven var for de fleste prøvene en Solartron SI 1260 Impedance Analyzer, med frekvenser mellom 1 MHz og 0,1 Hz for impedanssveip. Ledningsevne målinger med konstant frekvens på 10 kHz ble også benyttet. En oscillasjonsspenning på 0,5 V ble benyttet for alle målinger. For firepunktsmålingene ble en langt lavere frekvens på 100 Hz benyttet, ettersom det her er vesentlig at ledningsevnen ikke skal avhenge av frekvensen, noe den først gjør ved høyere frekvenser. For SPS3 ble en HP-4192A LF Impedance Analyzer med mulig frekvensintervall fra 5 Hz til 13 MHz benyttet. Målecella har en oppgitt bakgrunnskapasitans på 5pF, dette blir trukket fra ved dekonvoluttering.

Topunktsmålinger

På SPS-prøvene ble topunktsmålinger utført i en målecelle. Oppsettet er nevnt i seksjon 4.3.1. Alle impedanssveipene er utført fra disse målingene.

Firepunktsmålinger

På HP1 ble det benyttet et Van der Pauw-oppsett, som beskrevet i seksjon 2.2.4. Målingene ble utført ved hjelp av et oppsett med to parallelle tynne aluminastenger over prøven. På hver av disse ble det tvunnet to platinaelektroder, slik at fire elektroder kunne presses mot prøveoverflaten i noenlunde lik avstand, og det ble via springfjær tilpasset så kontakten var like god mellom alle fire elektrodene. Punktelektroder ble ikke malt på i tillegg, ettersom ledningsevnen er i Siemens-området i Ar ved 700 °C. Dessuten reagerer materialet med flux i lavtemperatur platinamaling, og også med sølvelektrodemaling, mens gull ga dårlig kontakt. Det ble derfor valgt å kun bruke platinatrådene i kontaktflatene.

4.3.3 Feilkilder og usikkerhet

Urenheter i prøven kan gi store usikkerheter når resultatene skal tolkes mot ulike defektmodeller. Dette gjelder spesielt i SPS1, der det både foregikk gradvis elektrodereaksjoner, og prøven var forurensset med store mengder karbon. Om dette er i korngrenser påvirker dette naturlig nok også forholdet mellom ledningsevnen i korngrense og bulk, slik at impedanssveipene ikke representerer selve materialet. Usikre prøvedimensjoner, grunnet målinger på prøvebiter av ulike fasonger, vil gjøre at korreksjonen for prøvedimensjonene kan være noe ukorrekt. Arkimedesmetoden kunne her ha blitt benyttet for å finne eksakt volum, men prøven dannet sprekker ved sliping med vann og andre væsker, så dette var derfor ikke ønskelig. SEM-bilder viser at flere av prøvene er porøse. En indikator på hvor porøse de er kan fås fra bildene, men den eksakte graden av porøsitet er likevel ikke kjent. Grunnet karbonforurensninger er det også vanskelig å vite eksakt komposisjon og ideell tetthet, utregning av prosentvis tetthet er derfor vanskelig gjennomførbart.

Ved ledningsevнемålinger oppstår det også usikkerheter både fra gassblanderen og elektrodeoppsettet. Gassflyt under 20 mm er regnet som ekstra usikkert, dette ble unngått selv ved pO_2 -avhengigheter. Det er likevel noe usikkerhet i gassblandingskomposisjonen (5 %). Gassblanderen består av mange ulike deler, mulighet for lekkasjer er dermed til stede, selv om

dette blir forsøkt unngått. For firepunktsmålingene er god kontakt med prøven vesentlig. Denne kan forverres ved forflytning av målecella til ovn og gassblander etter montering. Kontakten ble undersøkt med multimeter etter montering, men det er vanskelig å fastslå eksakt hvor god kontakten er, så lenge det er en varig kontakt. For SPS3 er det også mulig at det er dårlig elektrodekontakt grunnet brenning ved for lav temperatur.

5 Beregningsmetoder

5.1 Vienna Ab-initio Simulation Package

Alle DFT-beregninger i oppgaven er utført med Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP). Koden er basert på iterativ løsning av Kohn-shamlikningene, som er beskrevet i seksjon 2.4.3. I denne seksjonen blir metodene som er benyttet i VASP beskrevet, inkludert valg av potensialer, konvergens av parametere og metoder for beregning av stabile protonposisjoner.

For å løse Kohn-shamlikningene må det før beregninger oppgis en rekke parametere. Disse beskriver hvor mange iterasjoner som skal foretas, hvilke konvergensbetingelser som skal benyttes for totalenergi og krefter, posisjon til atomer og størrelse på enhetscellen, hvilke potensialer som skal benyttes, og hvilke k-punkter i Brillouinsonen det skal integreres over.

5.1.1 Basissett og exchange-korrelasjon

VASP kan som basissett benytte pseudopotensialer eller PAW, begge reduserer det nødvendige antall planbølger. For å beskrive exchange-korrelasjonsledd kan LDA eller GGA benyttes. Det kan også legges til valgfri grad av HF for hybridfunksjonalberegning, eller benyttes LDA/GGA+U ved å legge til en Hubbard U-parameter, som korrigerer for elektronrepulsjon i blant annet innskuddsmetaller, og gir mer korrekte reduksjonspotensialer⁵⁶. Basissett og exchange-korrelasjonsapproksimasjoner er beskrevet i detalj i seksjon 2.4.3 og 2.4.4.

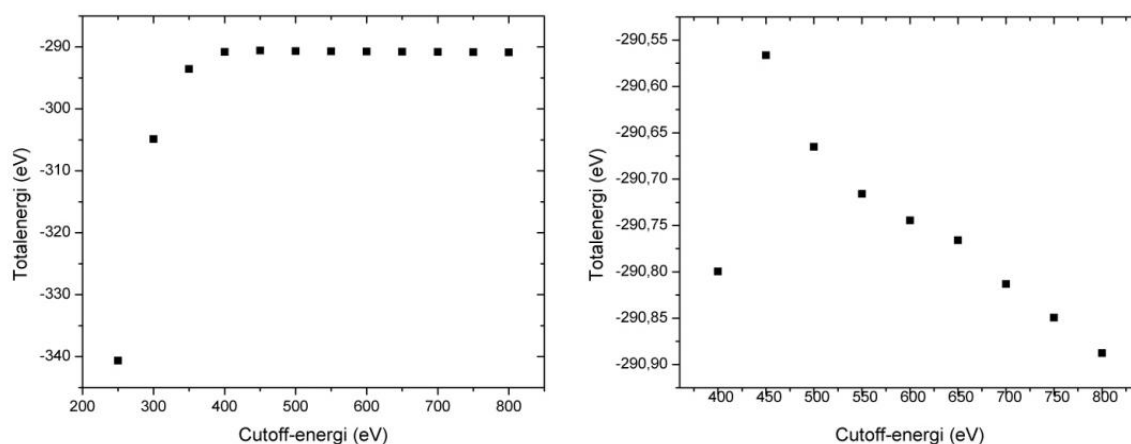
I denne oppgaven er PAW med GGA-PBE Exchange-korrelasjonsfunksjon benyttet, da GGA skal gi mer korrekte relative energier enn LDA⁵⁴. Det er også forsøkt å tilpasse en U-parameter til GGA+U for å regne på lokaliserte elektroner i form av redusert W^{5+} , for eksempel ved dannelse av ioniserte oksygenvakanser. Hvorvidt wolfram reduseres kan påvirke relaxeringen av oksygenposisjonene, for eksempel til skjærplan, og dette kan være vesentlig for mange av materialets egenskaper, som beskrevet i Kapittel 3. Det var fra tidligere (Se seksjon 3.3.3) beskrevet at det ikke lot seg gjøre å finne en U-parameter som gjenga eksperimentelle entalpier. Det er derfor i tillegg benyttet hybridfunksjonaler til relaxering av defektposisjoner ved ulike ladningstilstander. Dette blir dog gjort på en mindre

supercelle for at beregningene skulle bli praktisk gjennomførbare med hensyn på tid. Bruk av andre potensialer enn GGA vil bli spesifisert i resultatseksjonen.

5.1.2 Konvergens og valg av beregningsparametere

I seksjon 2.4.4 ble bølgefunksjoner for krystaller skrevet som funksjon av planbølger (likning 2.32), dette benyttes også i det valgte basissetet. K-punkter nær hverandre gir relativt like bølgefunksjoner, beregninger kan dermed forenkles ved å kun betrakte et endelig antall k-punkter i første Brillouinsone. Hvor stor k-punktetthet som kreves avhenger av materialet som studeres, og av celledørrelse. I tillegg består Bloch-bølgefunksjonen av en Fourierkomponent, c , som avtar med økende kinetisk energi. Utvidingen kan dermed begrenses til planbølger med kinetisk energi opp til en gitt verdi⁵⁸. Dette kalles cutoff-energi, E_{cut} .

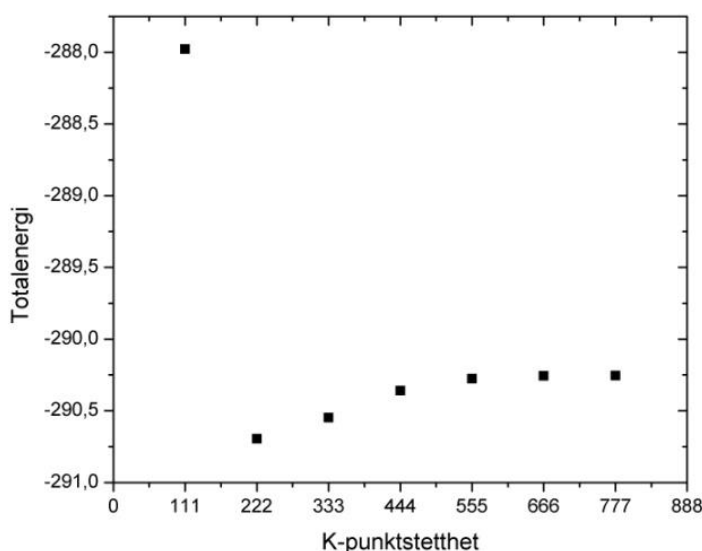
I oppgaven er det benyttet cutoff-energier på 400 eV. Den relativt lave verdien er satt for å begrense beregningstidene. Ved konvergenstest ble endringen i totalenergi opp imot 0,001 eV per økt eV selv ved E_{cut} på 800 eV (Figur 5. 1).



Figur 5. 1 - Figuren til venstre viser konvergens av cutoff-energi for planbølgene, fra 250 til 800 eV. Totalenergien blir svært påvirket av de første økningene i cutoff-energi, noe som tilsier at de første verdiene ikke er tilstrekkelige til å beskrive materialet korrekt. Dette bedres fra 400 eV. Figuren til høyre viser de samme punktene over 400 eV, slik at forholdet mellom energiene her blir tydelig. Totalenergien blir fortsatt påvirket av endringene i cutoff-energi, men over 400 eV er det langt til neste forbedrede verdi.

Å øke cutoff-energien med noen få 100 eV fra 400 eV, vil kun gi mer uriktige energier, og er dermed ikke hensiktsmessig. En verdi over 800 eV burde trolig velges, men dette ville medført altfor tidkrevende beregninger. I tillegg er det ikke så vesentlig hva totalenergiene i seg selv er, da kun beregninger med samme cutoff-energi blir sammenlignet og energidifferansen til relative energier vil være langt mindre.

Beregningene er i tillegg relaxert med 4 k-punkter i alle retninger for enhetsceller, ettersom cellene er tilnærmet kubiske. Av Figur 5. 2 er det tydelig at dette tilfellet nærmer seg konvergens, selv om 5-kpunkter i hver retning ville gitt vært mer ideelt, da dette ser ut til å være godt konvergent. Beregningstidene skalerer derimot dårlig med k-punkttettheten, dette ville altså gitt en kraftig økning i beregningstider. I tillegg er det lettere å halvere en $4 \times 4 \times 4$ – tetthet når supercellestørrelsen dobles. Det er uansett tydelig at det mest kritiske er å unngå å bruke verdier fra kun gammapunktet, $1 \times 1 \times 1$. For $2 \times 2 \times 2$ superceller er antallet halvert i hver retning til 2 k-punkter (se 5.2.1). For HSE og GGA+U er det kun benyttet 2 k-punkter i hver retning for enhetscellen, ettersom dette er mer krevende beregninger.



Figur 5. 2 - Konvergens av k-punkttetthet. Den totale energien endres svært mye når man går fra kun gammapunktet, $1 \times 1 \times 1$, til to k-punkter i hver retning, $2 \times 2 \times 2$. Forskjellen blir mindre ved økende k-punkttetthet som forventet.

5.2 Modellering av defekter i krystallinske materialer

5.2.1 Supercelle

Basissettene som benyttes i oppgaven baserer seg som nevnt i seksjon 5.1.1 på planbølger, som har periodiske betingelser. Innførsel av en defekt vil gi svært høy defektkonsentrasjon, som vil kunne gi korrelasjon mellom de repeterende defektene. Ved å sette sammen flere enhetsceller til en supercelle vil man kunne regne på tilnærmet isolerte defekter. Ved introduksjon av en ladet defekt i en supercelle blir det lagt til en bakgrunnsledning i

beregningen. Det er derfor nødvendig med en tilstrekkelig stor enhetscelle for at denne ladningen skal være så spredd utover som mulig.

I oppgaven er det benyttet $2 \times 2 \times 2$ enhetsceller for alle defektberegninger med GGA. Enhetscellene ble først volum- og strukturelaksert, før superceller på $2 \times 2 \times 2$ enheter ble laget. For defektberegninger ble deretter volumet og gitterparameterne holdt konstant, mens alle posisjoner ble fritt relaksert. Kriteriet for relaksering var at energiforskjellen fra forrige steg skulle under 10^{-6} eV.

Enhetscellene er på rundt $7 \times 7 \times 7$ Å, med 32 atomer, grunnet den lave symmetrien, dette gir en supercellestørrelse på omtrent $14 \times 14 \times 14$ Å, tilsvarende 256 atomer. På grunn av de store supercellestørrelsene som ble benyttet, ble det ikke sett på som nødvendig å korrigere for supercellestørrelsen.

For HSE-beregninger ble det kun regnet på en enhetscelle med 32 atomer, av tidsmessige hensyn.

5.2.2 Kjemisk potensial

Som beskrevet i seksjon 2.5 er det nødvendig å vite det kjemiske potensialet til faser av specier som inngår i defektdannelse for å regne ut dannelsesenergier. I denne oppgaven inkluderer det $\text{WO}_3(\text{s})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, $\text{H}_2(\text{g})$ og $\text{O}_2(\text{g})$. Det kjemiske potensialet for gassene regnes ut med VASP ved å modellere et gassmolekyl i en stor enhetscelle, som for H_2 blir:

$$\mu_{\text{H}_2} = E_{\text{H}_2}^{\text{tot}}, \quad 5.1$$

og tilsvarende for de andre speciene. For oksygen ved reelle temperaturer brukes heller likevekten til vann til å bestemme Fermivået¹⁷ Dette skyldes at molekylet ikke blir korrekt beskrevet, Fermivået finnes dermed, ved å sette:

$$\mu_{\text{O}_2} = \mu_{\text{H}_2\text{O}} - \mu_{\text{H}_2}. \quad 5.2$$

For WO_3 brukes totalenergien for en formelenhet, i oppgaven er dette 1/8 av enkeltcellens totalenergi.

5.2.3 Bestemmelse av båndgap og Ferminivå

Båndgapet bestemmes ved å legge til og fjerne elektroner fra den perfekte strukturen, som beskrevet i 2.5. Det direkte båndgapet ved ulike k-retninger kan leses av etter en beregning, og blir også brukt enkelte ganger i oppgaven for sammenlikning.

GGA-beregninger er kjent for å underestimere båndgap. Det har tidligere vært vanlig å korrigere for båndgap ved å flytte ledningsbåndet opp til båndgapet tilsvarende det eksperimentelle. Det er imidlertid vist at dette gir uriktige defektnivåer⁵⁹. Dette bør isteden gjøres fra vakuumnivået, som kan finnes ved sammenlikning av overflatekjøringer med HSE-beregninger og GGA. For denne oppgaven ble det derimot konkludert med at GGA, grunnet problemene med å beskrive reduserte tilstander, uansett ikke gir et korrekt bilde av materialets defektstruktur. Siden beregningene ikke kan anses som eksakte ble dette derfor ikke prioritert.

Ferminivået kan vanligvis bestemmes fra et plott over dannelsesenergiens avhengighet av Ferminivået. Den mest gunstige elektronøytraliteten mellom to kryssende linjer vil da bestemme Ferminivået. Dette gjelder kun hvis elektronkonsentrasjonen kan betraktes som ubetydelig, da elektroniske defekter ikke inngår i diagrammet. I denne oppgaven må elektronøytraliteten derfor regnes ut, med utgangspunkt i dannelsesenergier for ioniske defekter, og tilstandstetthet for elektroniske.

5.2.4 Defektposisjoner

For ulike defekter finnes det gitte antall måter å plassere de i en enhetscelle. Oksygenvakanser kan oppta ulike oksygenposisjoner i WO_3 , i utgangspunktet er det 6 ulike oksygenposisjoner på 4e-Wyckoff-plass. Som beskrevet i seksjon 3.3.1 er det de tre ulike bindingsretningene som gir størst forskjeller, selv om få posisjoner er ekvivalente etter deformering av cellen i ulike faser. Interstitielle kan i prinsippet ha flere ulike posisjoner, men ettersom WO_3 er en perovskitt (ABO_3) uten A-kation, ble den tomme A-plassen benyttet på beregninger for oksygen- og wolframinterstitielle. Det er to 4e-wolframposisjoner med ulike koordinater i den urelakserte monokline cellen, men det ble kun forsøkt en wolframvakansplass. For protoner er det svært mange mulige posisjoner. Protoner er i de fleste tilfeller tilknyttet et oksygen. Det gir i seg selv mange muligheter, i tillegg kan det være orientert på flere ulike måter.

For å forenkle prosessen er det i oppgaven benyttet to metoder for å finne gunstige posisjoner, potensialenergioverflater (PES) og Molecular Dynamics (MD). For å lage PES deles en

enhetscelle opp i små ruter via et script. Deretter kjøres en rekke statiske jobber med et proton i en av rutene, posisjonene varieres til alle rutene får hver sin kjøring. Ved å plote totalenergien til hver protonposisjon opp mot den perfekte cella, vil man få et plot over de mest stabile statiske posisjonene, dette blir potensialenergioverflater, PES.

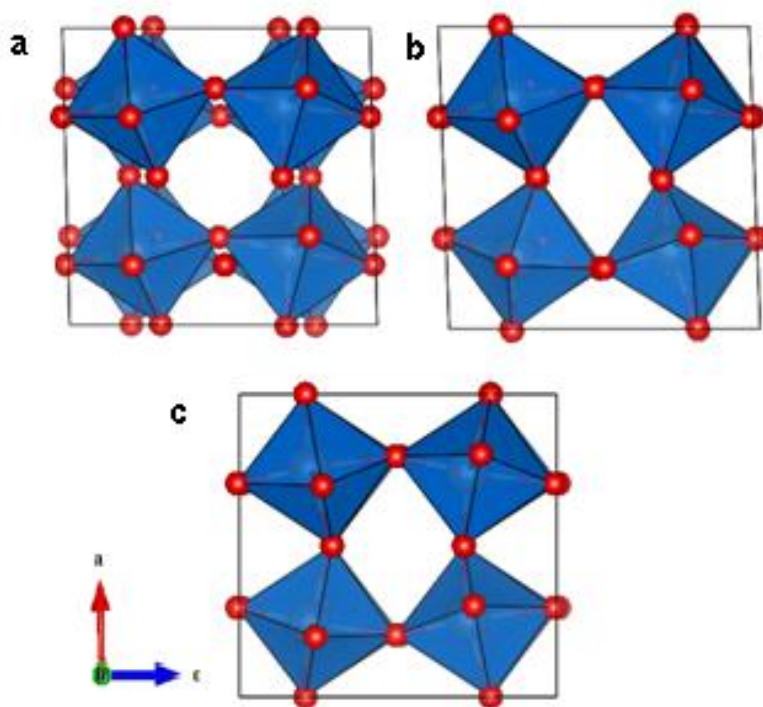
En annen metode som ble benyttet er å simulere diffusjon av protoner ved høye temperaturer, i dette tilfellet på 1500 K. Dette kalles Molecular Dynamics (MD) og setter atomene i bevegelse, slik at protonet vil kunne bevege seg over store områder i cella. 20 000 steg ble beregnet. Gunstige områder i cella kan ses i en animert representasjon av forflytningene, eller til en viss grad ved å plote protonposisjoner på en statisk celle. Denne representasjonen får ikke med at enkelte posisjoner kan være gunstige kun på grunn av endrede oksygenposisjoner, men den gir et bilde av hvordan protonet kan spres gjennom cella. Helst bør de stabile posisjonene fra PES samsvare med områder protonet ofte befinner seg fra MD, derfor blir disse sammenliknet i oppgaven. De mest stabile posisjonene ble deretter relaxert i en $2 \times 2 \times 2$ -supercelle i likhet med de andre defektene.

6 Beregningsresultater

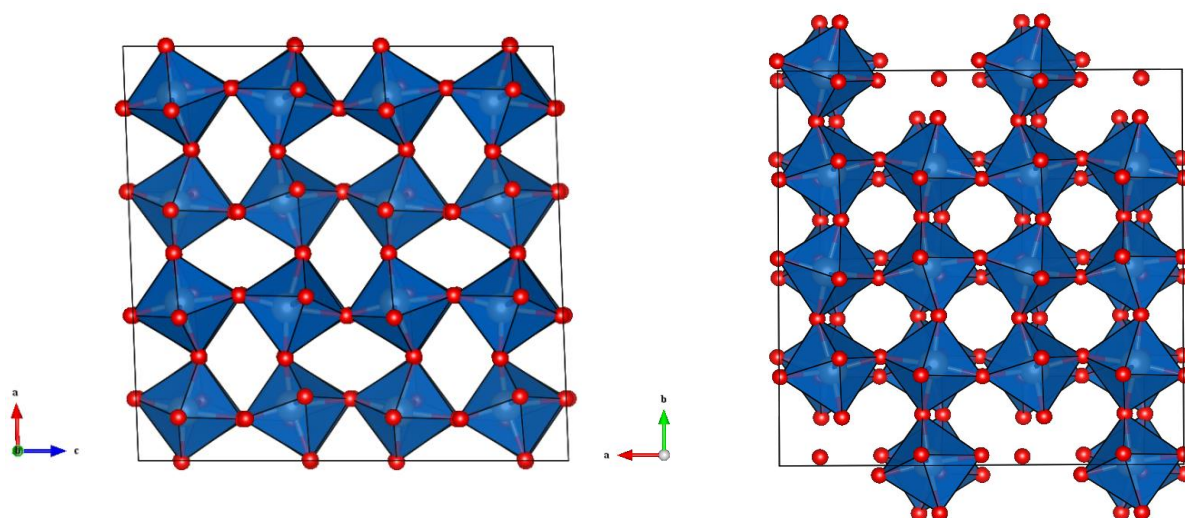
I dette kapitlet vil beregningsresultater på flere ulike WO_3 -faser, samt defektberegninger på den monokline fasen, presenteres. Defektberegningene ble benyttet til å finne dannelsesenergier og tilstandstettheter. Den fulle elektronøytraliteten i materialet ble deretter regnet ut ved ulike betingelser. GGA-potensial ble her benyttet, ettersom det skulle gjøres mange ulike beregninger på store superceller. I tillegg ble noen beregninger foretatt med GGA+U og HSE, som beskrevet i seksjon 5.1.1, for å regne på lokaliserte tilstander, og å se hvordan dette påvirker vakansdannelsen.

6.1 Modellering av grunntilstanden for ulike faser

Som beskrevet i seksjon 3.1.1 er WO_3 en forbindelse som kan krystallisere i mange ulike faser, avhengig av temperaturen. De fleste består av den samme grunnleggende oppbygningen med hjørnedelende oktaedre, men de er forvridt på ulike måter og med ulik symmetri i de forskjellige strukturene. Beregningene i oppgaven er hovedsakelig grunntilstandsberegninger, men strukturene vil ikke relaksere over i en annen fase dersom de er stabile nok innenfor et lokalt minimum. Av den grunn kan man ofte modellere høytemperaturfaser, men dersom strukturene ligger svært tett i energi kan alle strukturene finne på å relaksere til én grunntilstand. I denne oppgaven er derfor relakserte strukturer av triklin, monoklin og ortorombisk WO_3 beregnet med GGA, og sammenliknet med eksperimentelle verdier, som vist i Tabell 6.1. Det er i tillegg beregnet gitterparametere for monoklin WO_3 med LDA til sammenlikning. Den monokline lavtemperaturfasen som er stabil under -50 grader er ikke regnet på, men eksperimentelle data er inkludert i tabellen, og den eksperimentelle strukturen er vist i Kapittel 3. De relakserte strukturene til de tre modellerte fasene er vist i Figur 6. 1. Figuren viser at det på det meste er 0,7 eV som skiller de ulike fasene, og den ortorombiske fasen relakserer mot en struktur lik romtemperatur monoklin. Ettersom forskjellen i energi mellom fasene er liten og koordinasjonen er lik ble det kun utført defektberegninger på den monokline RT fasen. En $2 \times 2 \times 2$ supercelle for denne fasen, som var utgangspunktet for videre beregninger, er vist i Figur 6. 2.



Figur 6. 1 – Relakserte enhetsceller av a) triklin, b) monoklin (RT) og c) ortorombisk WO_3 . I Figur 3.2 er de eksperimentelle strukturene til de samme cellene vist. Det kan virke som den ortorombiske strukturen har relaxsert til noe svært likt den monokline, men med litt mindre vridning av polyedre. Eksperimentelt er derimot polyedrene jevnt forvridd, og strukturen skal ikke ha annenhver høye og brede hulrom slik den monokline har.



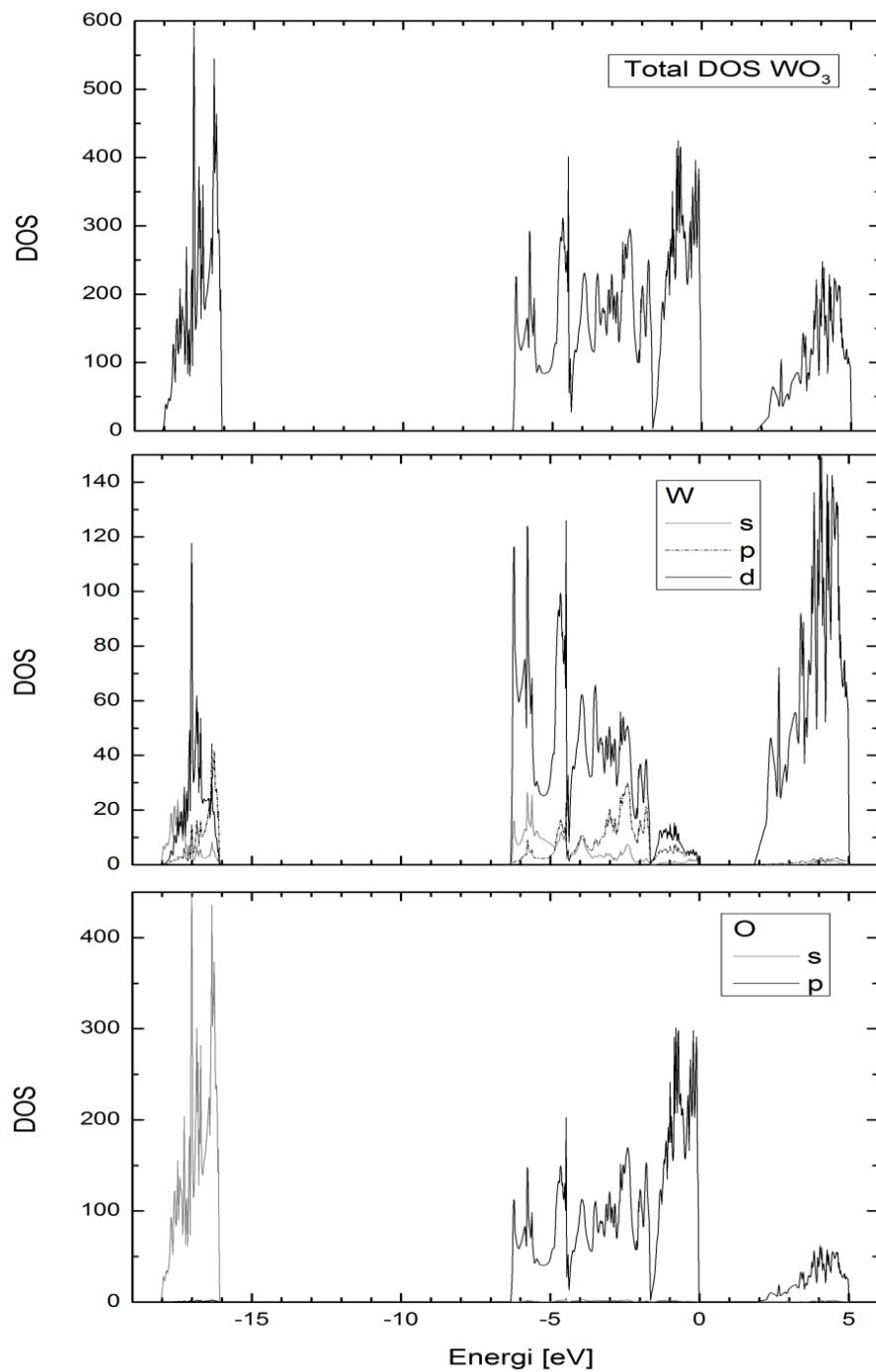
Figur 6. 2 – Supercelle av monoklin WO_3 etter relaxering. Oktaedrene er her kraftig vridd i forhold til en ideell kubisk perovskitt. Supercellen består av 64 formelenheter, som tilsvarer åtte enhetsceller.

Tabell 6. 1 – Oversikt over gitterparametere, vinkler, volum, båndgap og totalenergier for ulike faser av WO₃, sammenliknet med eksperimentelle verdier

	a [Å]	b [Å]	c [Å]	Vinkler *	Volum/[Å ³]	Eg [eV]	Etot[eV]
Monoklin WO₃ (GGA)	7,313	7,333	7,502	92,10	50,26	1,70 (indirekte)	-36,29
Monoklin WO₃(LDA)	7,204	7,276	7,449	91,68	48,79	1,97 (direkte)	
Monoklin eksperimentelt²³	7,306	7,540	7,629	90,88			
Triklin GGA	7,304	7,408	7,603	88,25 91,49 91,47	51,37	2,24 (direkte)	-36,36
Triklin eksperimentelt²²	7,312	7,252	7,689	88,8 90,92 90,94			
Monoklin LT eksperimentelt¹⁸	5,277	5,155	7,663	91,72			
Ortorombisk GGA	7,296	7,480	7,683	90	52,41	1,45 (direkte)	-36,38
Ortorombisk eksperimentelt²⁴	0,734	0,757	0,775				

*β dersom kun en vinkel er oppgitt

Det viser seg at beregnede gitterparametere med GGA for det meste er i grei overenstemmelse med eksperimentelle verdier (Tabell 6.1), derimot viser ikke LDA mer korrekt volum enn GGA slik det har blitt konkludert med tidligere⁵⁴. Det blir derfor kun brukt GGA videre i oppgaven, i tillegg til noe HSE og GGA+U. Tilstandstettheten til monoklin WO₃ ble regnet ut for å sammenlikne med tidligere arbeid, for å se hvilke atomer som bidrar mest til de ulike båndene, samt for å kunne beregne elektronkonsentrasjon i en senere seksjon. Tilstandstettheten er i god overensstemmelse med tidligere arbeid²⁸, og viser at ledningsbåndet hovedsakelig har W-5d-karakter, mens valensbåndet har O-2p-karakter. Plottet er justert så 0 eV sammenfaller med toppen av valensbåndet, ledningsbåndet er da båndet lengst mot høyre på figurene.



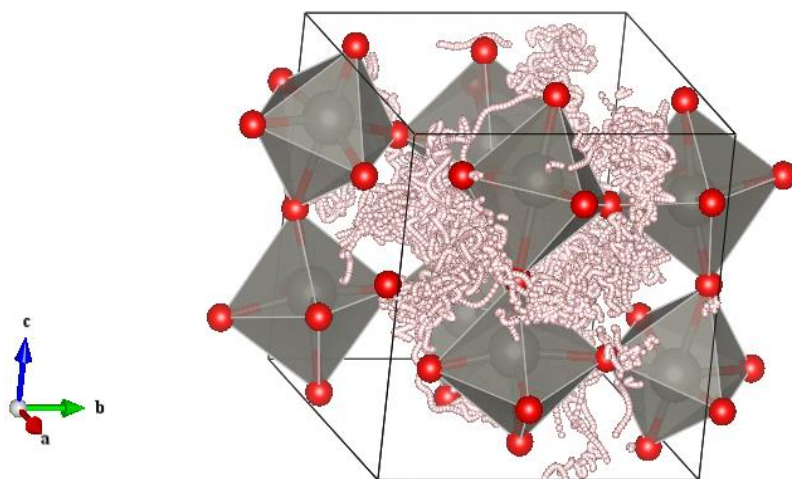
Figur 6. 3 – Plott av DOS for WO_3 , justert så valensbåndmaksimumet ligger ved 0 eV. Øverst er den totale tilstandstettheten for supercellen, under er tilstandstettheten fra hhv. W og O, fordelt på s, p og d-orbitaler. Det er her tydelig at ledningsbåndet (båndet fra ca. 2-5 eV) for det meste har W 5d-karakter, mens valensbåndet (rett under 0 eV) har O 2p-karakter.

6.2 Defektmodellering

6.2.1 Hydrogendefekter

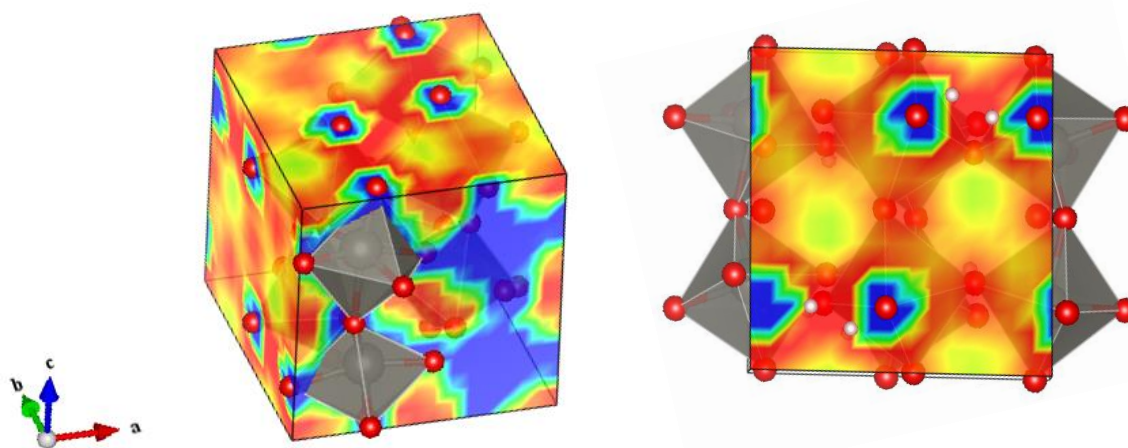
I enkelte ABO_3 perovskitter er det vanlig å ha fire ulike protonposisjoner per oksygenatom, en mellom hver O-O-O vinkel⁶⁰. Den monokline WO_3 -strukturen har seks ulike oksygenposisjoner på 4e-plass. Til sammen blir dette et stort antall posisjoner. I tillegg burde andre posisjoner undersøkes, da det ikke sikkert at WO_3 , med sin manglende A-kationplass, har samme stabile protonposisjoner som vanlige perovskitter. Derfor har Molecular Dynamics (MD) og potensialenergioverflate (PES) blitt benyttet, som beskrevet i kapittel 5.

Protonposisjoner ved simulert temperatur over 1500 °C er plottet på en statisk enhetscelle i Figur 6.3. Det ble vist at protonet kan forflytte seg gjennom materialet til de fleste posisjoner i enhetscellen utenfor polyedrene. Kantene mellom polyedrene virket ekstra gunstige. Posisjonene er her plottet på en statisk celle, men ved beregningene er alle atomer fullt mobile, og det antas at diffusjonen kan skje ved at oksygenatomene vibrerer nær hverandre, slik at protonet kan hoppe videre i strukturen.



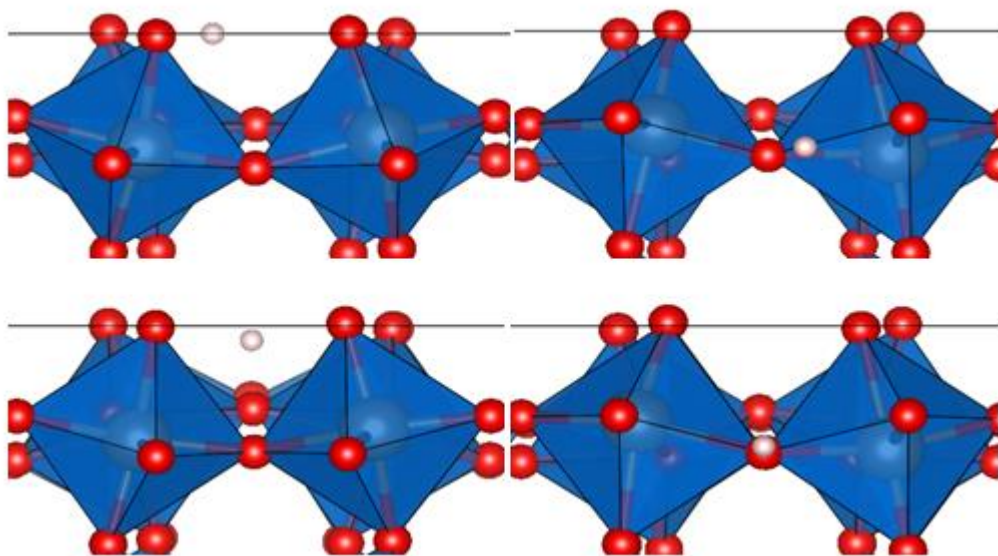
Figur 6. 4 - Plott over protonposisjoner fra en MD-simulering med 20 000 steg. Protonet beveger seg i hoppebaner langs oksygen i hele strukturen. Dette er her plottet på en statisk enhetscelle av praktiske årsaker. Beregningen er derimot dynamisk for alle atomer, og mange av de tilsynelatende interstitielle protonposisjonene kan skyldes forflytning av oksygen. Figuren viser at det ved høyere temperaturer kan være gunstig for protonet å diffundere gjennom tilnærmet hele strukturen, hoppende mellom oksygenatomer.

For å finne grunntilstandskonfigurasjonen ble protonposisjoner også tilnærmet ved konstruksjon av isooverflater over gunstige protonposisjoner, som beskrevet i Kapittel 5. Fargekodingen av stabiliteten varierer fra rødt (mest stabil), til blått (mest ugunstig). Det virker som de fleste posisjoner er stabile, annet enn inni oktaedre og langt fra oksygen. Kanaler av stabile posisjoner mellom oksygenatomene kan ses langs overflaten, disse ser ut til å samsvare både med typiske protonposisjoner i perovskitter, og med posisjonene som virker mest gunstige ved MD-simulering. Dette vises på Figur 6. 5, på figuren til høyre er også de mest stabile protonposisjonene merket i hvitt. Det ble testet at disse posisjonene overlappet med MD-posisjonene, noe de tydelig gjorde.



Figur 6. 5 – Potensialenergioverflate (PES) som viser mulige stabile protonposisjoner på en skala der rødt er svært energetisk gunstig og blått er ugunstig. Det er tydelig at protonet er stabilt i kanaler nær oksygen, men utenfor oktaedrene. Beregningene er ikke relakserte, og kun gjort på en enhetscelle. De mest stabile protonposisjonene (som vist i hvitt på figuren til høyre) må derfor relakseres i en supercelle i en separat beregning, som vist på Figur 6.6.

De seks energetisk mest gunstige protonposisjonene fra PES ble relaksert i en $2 \times 2 \times 2$ supercelle. Protonet forflyttet seg til en typisk perovskittposisjon over et oksygen, pekende midt mellom to andre (Figur 6. 6). Tabell 6.2 viser totalenergier for et proton i cellen. Energien er svært lik for de ulike protonposisjonene. Protoner vil derfor kunne forflytte seg mellom disse i strukturen. De fem mest stabile posisjonene fra PES var alle tilsvarende de hvite markerte protonposisjonene i Figur 6. 4. Ettersom de er tilnærmet ekvivalente, ble posisjon nr. 526 fra PES benyttet i videre beregninger.



Figur 6. 6 – Protonposisjoner før og etter relaksering, i hhv. a- og c-retning. Øverst: Protonposisjonen før relaksering, hentet fra den mest stabile PES-posisjonen nær et av kantoksygenatomene, som sett på PES-figuren. Nederst: Protonet forflytter seg til en posisjon langs kanten mellom to oktaedre.

Tabell 6. 2 - Totalenergi etter relaksering for de seks mest stabile protonposisjonene fra PES. De fem mest stabile har svært like energier, og ligger alle i posisjoner som vist til høyre på Figur 6. 5

Protonposisjoner fra PES	526	721	1305	2312	2881	3076
Totalenergi for 2×2×2 celle med ett proton [eV]	-2328,8	-2328,8	-2328,7	-2325,7	-2328,8	-2328,8

Fra energien til det mest stabile protonet ble det regnet ut dannelsesenergier for defekten. Grenseverdiene for denne ved Fermnivå ved hhv. valensbåndet og ledningsbåndet er presentert i Tabell 6.3. Ut ifra dannelsesenergien på mellom -0,59 og 1,30 eV avhengig av Fermnivået, er protoner svært gunstig å danne i materialet. Dette er basert på båndgapet på 1,70 eV, som er en kraftig underestimering av det reelle båndgapet på mellom 2,6 og 3,2 eV⁵⁵. Båndgapet er i denne oppgaven ikke justert, dette gjøres ofte kun ved justering av den ene båndgapskanten, men dette har vist seg å ikke være tilfredsstillende ved defektberegninger⁵⁹, som beskrevet i kapittel 5.

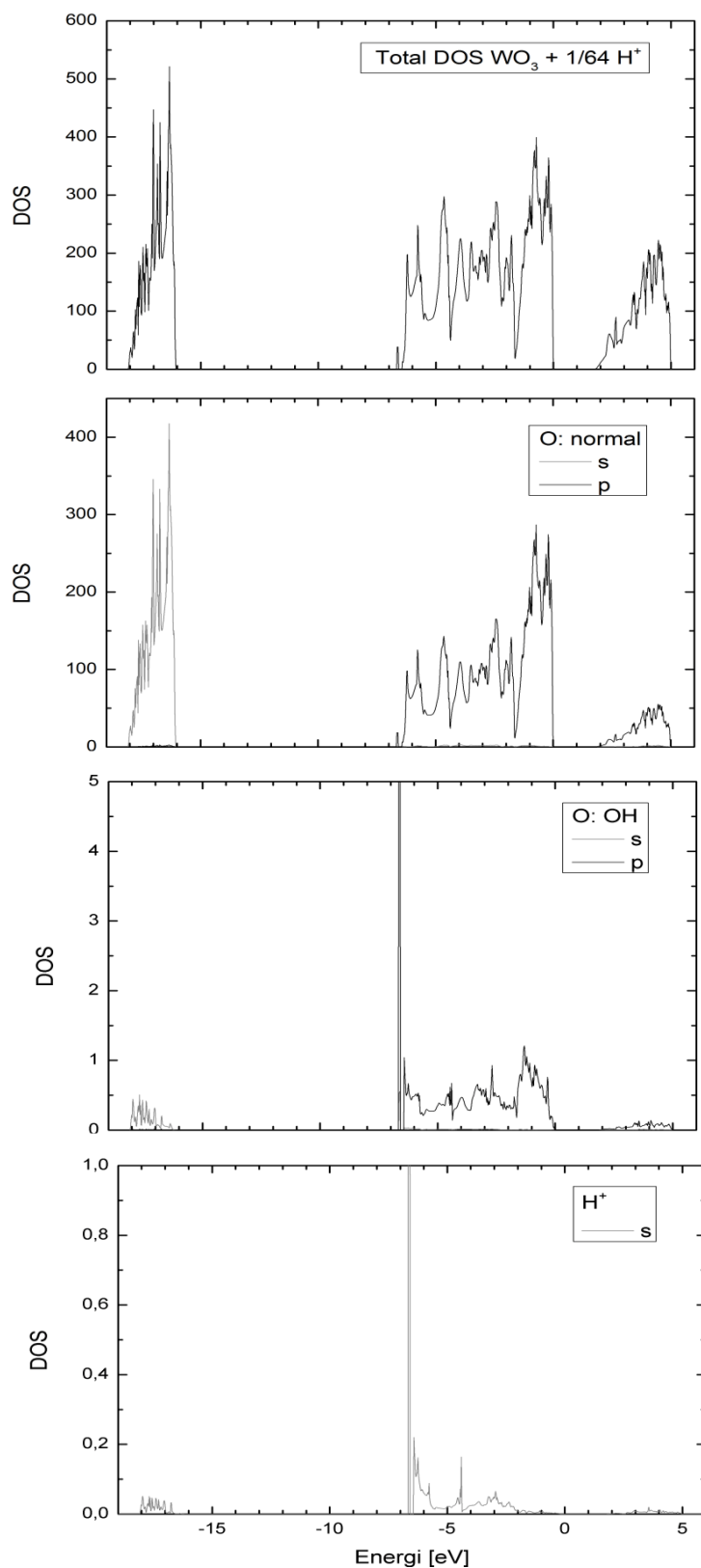
Tabell 6. 3 – Dannelsesenergier for protonet i valensbåndet og i ledningsbåndet. Den reelle dannelsesenergien vil ligge mellom disse verdiene.

	E_f^{defekt} valensbånd [eV]	E_f^{defekt} ledningsbånd [eV]
OH_0	-0,96	0,96

Tilstandstettheter ble regnet ut både for hele supercella på 256 atomer (64 formelenheter), for protonet, for oksygen nær protonet og for resten av oksygenet i cella, og kan sees på Figur 6.7. Det er tydelig at oksygenet i OH-bindingen gir bånd med H-1S-karakter, mens det resterende oksygenets elektrontilstand ikke påvirkes stort av protonet.

I tillegg til protonet ble også hydrogenatomer med effektiv ladning 0 og -1 testet nær oksygen med spinpolarisering, så elektronet vil kunne okkupere et helt orbital. Likevel ga dette kun delokaliserte løsninger, noe som vil si at ladningen ikke er lokalisert på defekten. Dette vil si at hydrogendefekten ligger i valensbåndet, slik at ekstra elektroner kun vil eksiteres til ledningsbåndet. At protonet har tilstander i valensbåndet kan sees direkte fra tilstandstettheten (Figur 6. 7). Totalt er oksygenatomene lite påvirket av atomet, mens oksygenet i OH-bindingen har mye H-1S-karakter. Protonet bidrar med en skarp tilstand i bunnen av valensbåndet, som altså ikke kan ta opp elektroner.

Ettersom OH-bindingen ikke vil være så stabil for negativt hydrogen, ble også interstitielt hydrogen, H'_i , testet ut, både midt på den tomme A-kationplassen, og litt forskjøvet fra denne. I begge tilfeller relaxerte hydrogenet til et nærliggende oksygen. De ekstra elektronene havnet i ledningsbåndet, og hydrogenet ble effektivt sett et proton med to ledningselektroner i cella, identisk med beregningen der to elektroner ble lagt til protonet. Den eneste stabile ladningstilstanden og defektkonfigurasjonen som ble funnet er altså OH_0^\bullet .



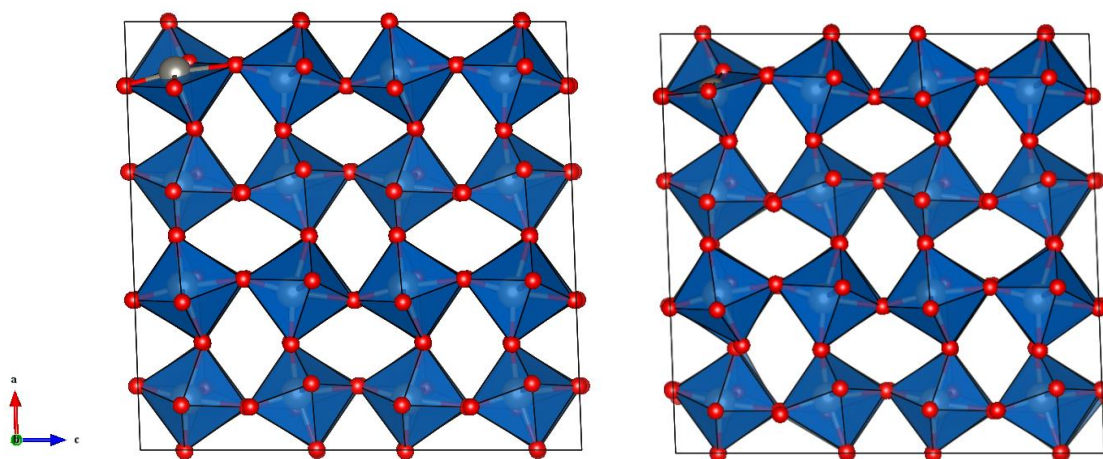
Figur 6. 7 – DOS for et proton i en supercelle på 64 formelenheter. Øverst er total tilstandstetthet, under er tilstandstettheten for vanlig O i strukturen, for O i OH-bindingen og for H. Av å sammenlikne DOS for O og H, er det tydelig at 2p-orbitalene på oksygenet nær protonet får H 1s-karakter, mens oksygenatomene ellers i strukturen er lite påvirket av protonet.

6.2.2 Oksygenvakanser

Det finnes 6 oksygenplasser i strukturen, alle på 4e plass. De har lik koordinasjon og symmetri, men de ligger langs retninger med ulike W-O-bindingslengder. Som beskrevet i seksjon 3.3.1 er det jevne avstander i a-retning, for supercellen benyttet i denne oppgaven var avstandene etter relaxering 2,0 og 1,8 Å. For b- og c-retning er det større forskjell, med bindinger på 1,7 og 2,1 Å. Av denne grunn ble både vakanser i a-retning og c-retning modellert.

Oksygenvakanser blir regnet for å være vesentlig for materialets egenskaper, samtidig som det er usikkert hvor dominerende de er i materialet, ettersom skjærplan er observert ved mange ulike betingelser, mulig på bekostning av vakanser. Det er derfor interessant å regne på ulike vakanskonfigurasjoner i materialet. Det ble forsøkt oksygenvakanser med fjerning av 0, 1 eller 2 ekstra elektroner, her ga kun den fullt ioniserte vakansen med to ekstra elektroner lokaliserte løsninger. Vakanser virker altså å være en grunn donordefekt i materialet, uten ladningstilstander i båndgapet. Dette kan skyldes bruk av GGA, ettersom båndgapet her er kraftig underestimert. Dette gjør at kun resultater for $V_O^{\bullet\bullet}$ blir presentert, da det som tilsynelatende er andre ladningstilstander kun vil være $V_O^{\bullet\bullet}$ med et ekstra ledningselektron, isolert fra punktdefekten. Relaxering av en oksygenvakansposisjon i a-retning vises i Figur 6.8. W forflytter seg litt mot sentrum av det halve oktaederet, ellers er strukturen uendret. Ekstra ledningselektroner påvirker heller ikke strukturelaxeringen.

Dannelsesenergier for oksygenvakanser i a- og c-retning er vist i Tabell 6.4. Dannelse av oksygenvakanser viser seg ved 0K å være mindre gunstig enn protondannelse for begge vakanstypene, selv nær valensbåndet. Dersom ikke Fermivået stiger for mye vil oksygenvakanser kunne bli stabile ved høyere temperaturer, ettersom det da blir mer gunstig å danne oksygen-gass. Forskjellen i dannelsesenergien for vakanser langs de to ulike retningene ble bortimot 0,3 eV, med lavere dannelsesenergi i retningen med størst forskjell på bindingsretninger. Dette er en betydelig forskjell, men langt mindre enn den tidligere rapporterte forskjellen på tilnærmet 1,5 eV⁵⁴



Figur 6. 8 – Oksygenvakans langs a-retning i en supercelle, før (venstre) og etter (høyre) relaksering. Relakseringen påvirkes ikke av å legge til elektroner til systemet, disse blir delokaliserte ledningselektroner, og påvirker ikke vakansen som her vil være fullt ionisert i alle tilfeller.

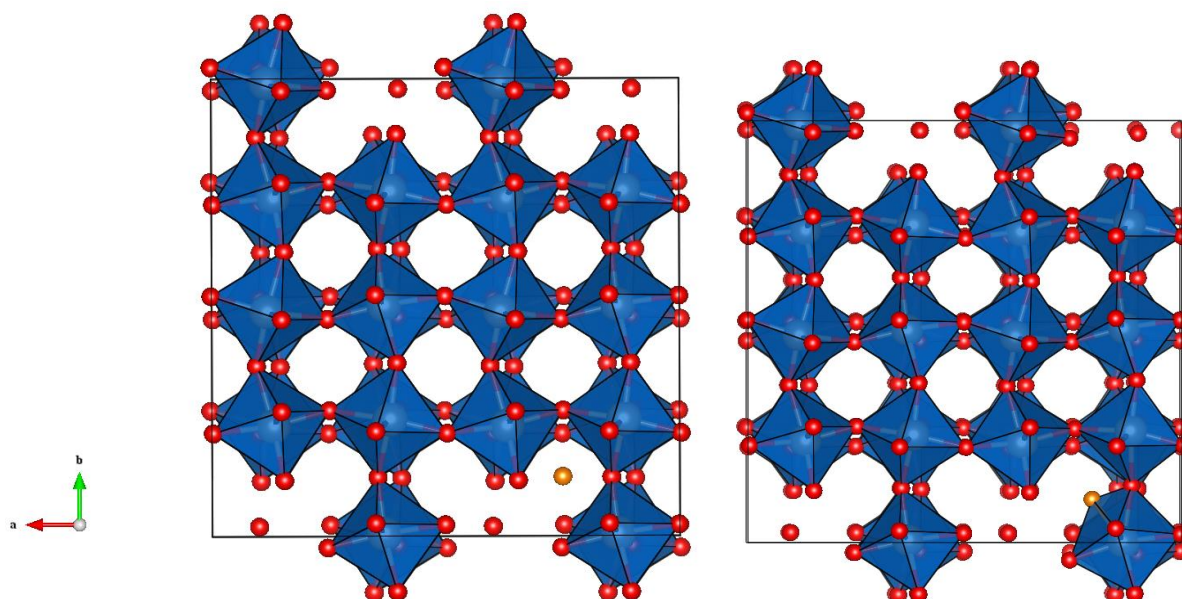
Tabell 6. 4 - Dannelsesenergi for oksygenvakanser i WO_3 med de beregnende verdiene for Fermivå ved valensbåndet og ledningsbåndet.

	E_f^{defekt} valensbånd [eV]	E_f^{defekt} ledningsbånd [eV]
$V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ a-retning	0,074	3,87
$V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ c-retning	-0,205	3,58

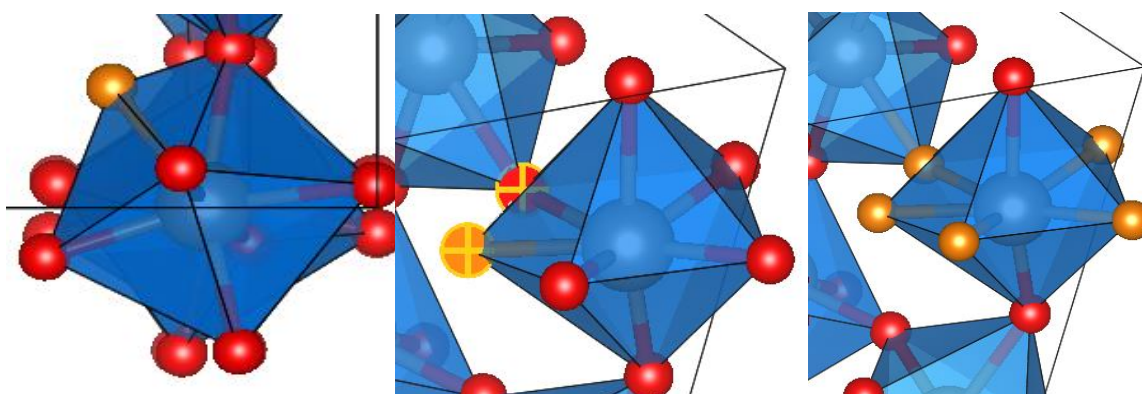
6.2.3 Oksygeninterstitielle

Oksygen kan inneha flere interstitielle plasser i strukturen, men ettersom dette er en perovskitt uten A-kation, ble kun den tomme A-plassen forsøkt. I Figur 6. 9 er det interstitielle oksygenet vist i oransje. Til høyre i figuren vises den relakserte posisjonen, også i oransje, der oksygenet har relaksert til et nærliggende oktaeder. Mer detaljerte bilder er vist i Figur 6. 10.

Avstanden mellom det interstitielle oksygenatomet og et av oksygenatomene i oktaederet er nede i 1,45 eV, tilsvarende bindingen i O_2 . Defekten kan ikke lenger regnes som en interstitiell, men som O_2 på O-plass, $\text{O}_{2\text{O}}^x$. Defekten har kun lokalisert tilstand som fullt ionisert. Ved tilførsel av elektroner endres ikke bindingslengden, slik det har gjort i andre oksider¹⁷, elektronet blir her kun eksitert til ledningsbåndet. Dannelsesenergier for oksygeninterstitielle i form av peroksiddefekt er vist i Tabell 6.5.



Figur 6. 9 - Venstre: Interstitiell oksygenposisjon (markert oransje) tilsvarende A-posisjon i en ABO₃-perovskitt. Høyre: Relaksert supercelle, der det interstitielle oksygenet relaxerer inntil et annet oktaeder, og danner en peroksiddefekt.



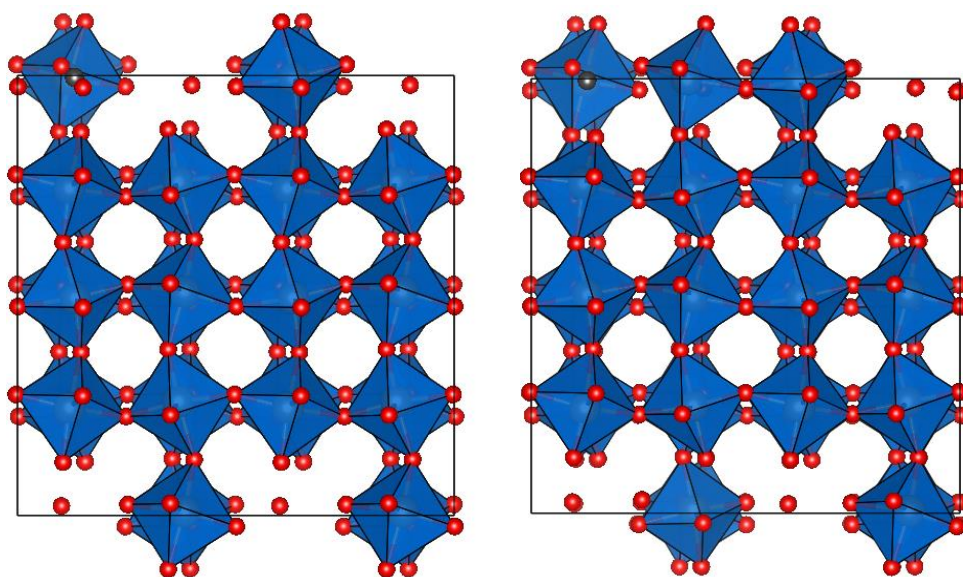
Figur 6. 10 – Nærbilde av det relaxerte interstitielle oksygenet, som har bundet seg til et oksygenatom i et nærliggende oktaeder. Bildet til venstre er et nærbilde av den relaxerte posisjonen fra samme retning som over, mens bildet i midten tydelig viser de to oksygenatomene som inngår i en binding med gule kryss. Avstanden mellom de to er 1,45 Å, som tilsvarer bindingen i O₂. På bildet til høyre er de fem oksygenatomene som er i tilnærmet samme plan markert, her er dette tydelig en pentagonal bipyramidal enhet, WO₇.

Tabell 6. 5 - Dannelsesenergier for nøytral oksygeninterstitiell i form av en peroksiddefekt på o-plass.

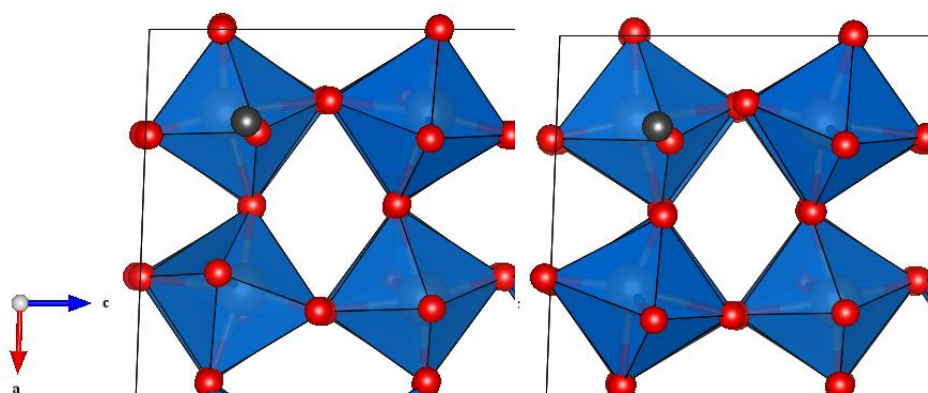
	E_f^{defekt} valensbånd [eV]	E_f^{defekt} ledningsbånd [eV]
O_{2O}^x	4,51	4,51

6.2.4 Wolframvakanser

Wolframvakanser kan teoretisk eksistere i alle ladningstilstander fra 6- til 0, men fjerning av ekstra elektroner ga igjen kun delokalisererte tilstander, det ble derfor kun regnet ut dannelsesenergier for V_W^{6+} . Den opprinnelige og relakserte strukturen til en celle med en wolframvakans er vist i Figur 6. 11 og Figur 6. 12. Dannelsesenergier blir presentert i Tabell 6.6.



Figur 6. 11 - Wolframvakanser er markert med en sølvkule, begge figurene er i c-retning. Øverst: Vakans i a-posisjon. Som i den perfekte strukturen kan det se ut til å være vakanser langs kantene, men disse skyldes at enkelte av oktaedrene så vidt har senter nær enten topp eller bunn av cella. Den egentlige vakansen er ikke lett å se, da den ligger foran et annet oktaeder, og er derfor markert i sølv. Nederst: W nærmest oksygenvakansen relakserer fra rett over enhetscella til rett innenfor.



Figur 6. 12 - Nærbilde av strukturrelakseringen der et oktaeder i samme plan som vakansen, og under det i a-retning, relakserer nærmere. Det nye oktaederet kjennetegnes ved at det er vridd motsatt vei av oktaedret i rekken bak.

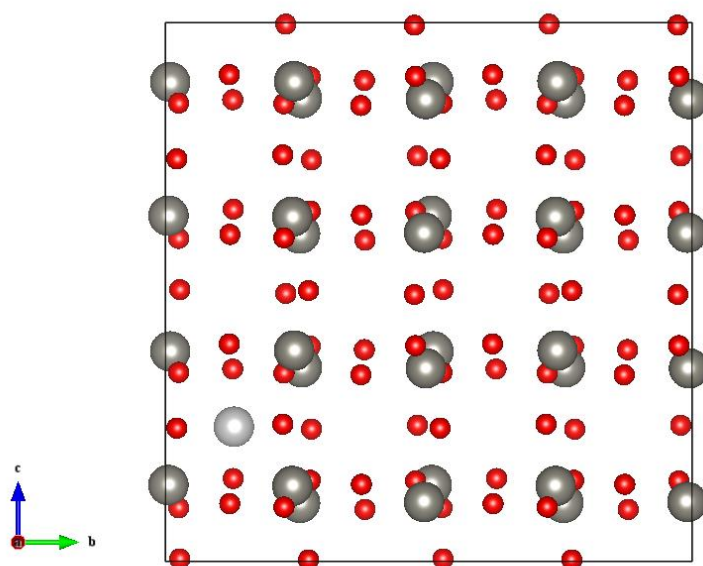
Tabell 6. 6 - Dannelsesenergi for wolframvakanser med ladning 6- når Ferminivået er nær valensbåndet, og når det er nær ledningsbåndet.

	E_f^{defekt} valensbånd [eV]	E_f^{defekt} ledningsbånd [eV]
v_W^{6-}	-0,86	10,52

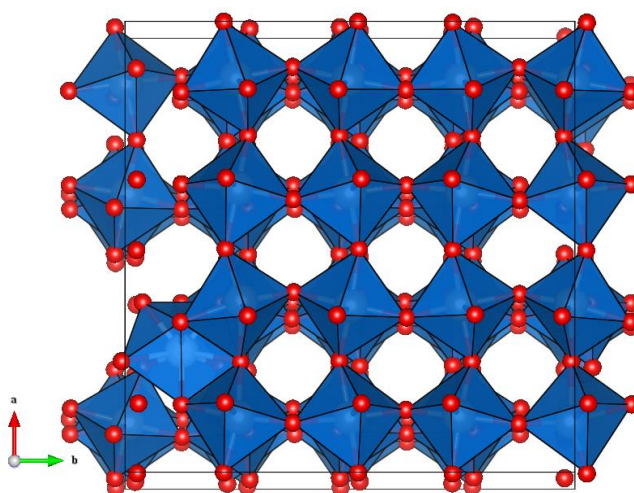
Metallvakanser kan altså være svært gunstige hvis Ferminivået er nær valensbåndet, slik det kan være ved 0K, og ville kunne kompensert protoner og oksygenvakanser. Ved høyere temperaturer vil derimot metallvakansene fort bli ugunstige, ettersom det kjemiske potensialet til W øker.

6.2.5 Wolframinterstitielle

Wolframinterstitielle ble forsøkt modellert i de to ytterpunktene av seks mulige ladningstilstander, 0 og 6-. A-kation-posisjon ble igjen valgt som utgangspunkt for den interstitielle posisjonen (Figur 6. 13). Dette gir en svært tett struktur, som Figur 6. 14 viser, og ingen av ladningstilstandene er her lokaliserte, heller ikke den fullt ioniserte, noe som tyder på at dette er svært ugunstig.



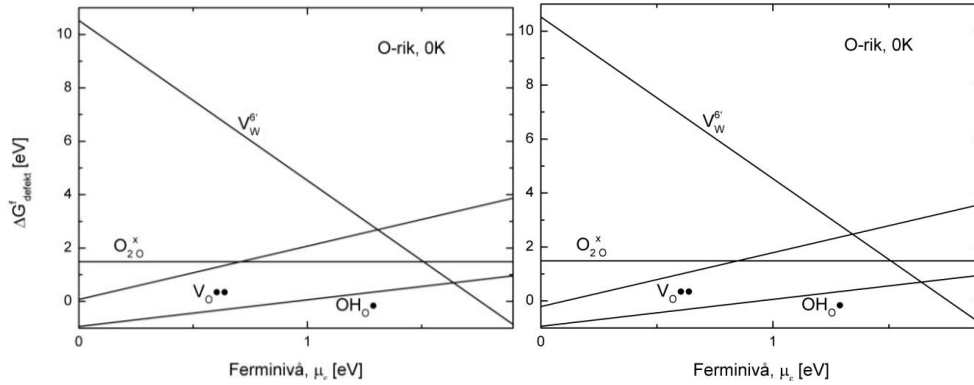
Figur 6. 13 - A-posisjon med interstitielt W, uten polyederet for å lettere kunne se plasseringen.



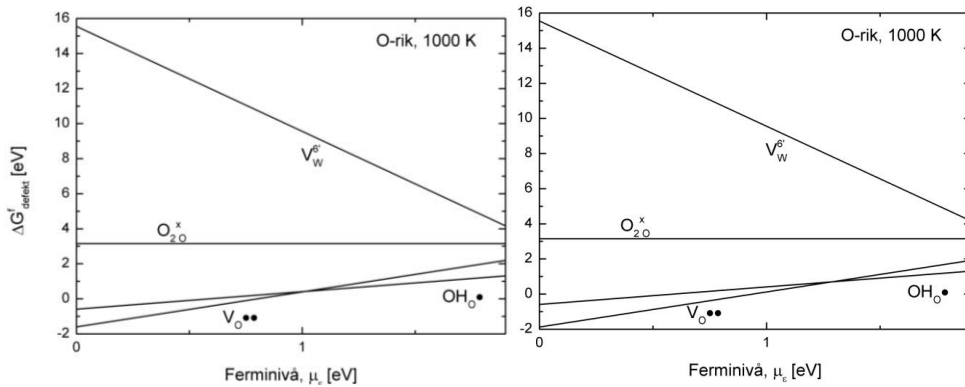
Figur 6. 14 - Wolframinterstitiell i relaxert posisjon, tett på andre polyedre. Det ble ikke funnet noen ladningstilstand av defekten med lokaliserte løsninger.

6.3 Dannelsesenergidigrammer ved ulike betingelser

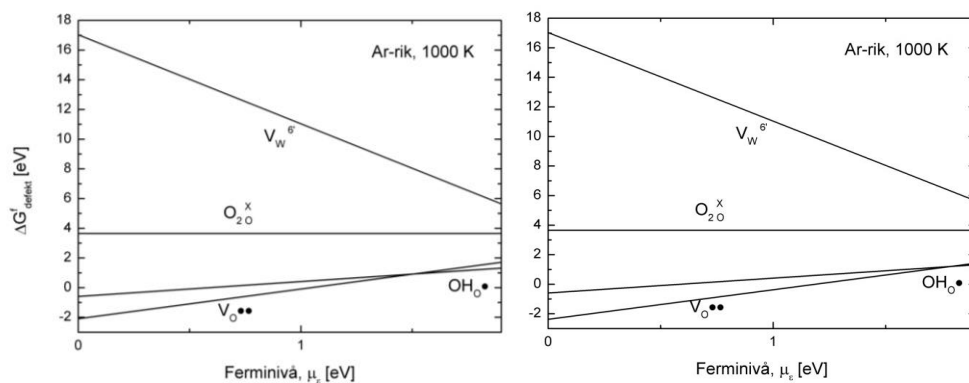
Ut fra de utregnede dannelsesenergiene kan man få et bilde av hvilke defekter som kan dominere i materialet (konsentrasjonsmessig), og hvilken elektronøytralitet som gjelder. Ettersom GGA-beregningen ikke ga noen defekttilstander i båndgapet, ble det kun regnet på fullt ioniserte defekter. To dannelsesenergidigrammer er inkludert for hver betingelse, en med oksygenvakanser i a-retning, og en med vakanser i c-retning. Dette blir gjort ettersom stabiliteten på disse er svært forskjellig, og de ulike retningene vil gjøre at begge kan forekomme i strukturen. Dannelsesenergi for defekter ved 0 K ved oksygenrike betingelser er vist på Figur 6. 15. Proton er her den mest stabile defekten, og kan bli kompensert av wolframvakanser for Fermivåer rundt 1,6 eV. Fermivået ville måtte vært 1,6 eV, hvis det ikke var for at elektroner også kan kompensere for protonets ladning, uansett hva Fermivået er. Som beskrevet i kapittel 2 kan dannelsesenergier ved reelle temperaturer ekstrapoleres fra DFT-dannelsesenergien ved 0 K, ved å beregne det kjemiske potensialet til H, H₂O og O ved høyere temperaturer. Ved 1000 K i oksygenatmosfære blir da oksygenvakanser mer stabile enn protonet ved lavt Fermivå, og metallvakanser blir mindre gunstig (Figur 6. 16). Her må elektroner kompensere for den positivt ladede defekten som dominerer. I argon ved 1000 K blir oksygenvakanser som forventet dominerende for flere verdier av Fermivået (Figur 6. 17).



Figur 6. 15 - Utregnede dannelsesenergi i oksygenrike betingelser ved 0 K som funksjon av Fermi nivået. Figuren til venstre viser dannelsesenergi for vakanser i a-retning, til høyre vises det for vakanser i c-retning. For vakanser i c-retning er forskjellen fra protonenergien noe mindet, ellers virker situasjonen å være lik. For Fermi nivåer nær båndgapet kan metallvakanser kompensere protoner, ved lavere må elektroner kompensere.



Figur 6. 16 – Utregnede dannelsesenergi som funksjon av Fermi nivået, ekstrapolert til 1000 K i fuktig oksygen. Figuren til venstre viser dannelsesenergi for vakanser i a-retning, til høyre vises det for vakanser i c-retning. Ved høyere temperaturer er tydelig oksygen vakanser blitt mer gunstig, som forventet, og kan dominere over protoner dersom Fermi nivået er i den nedre halvdel av båndgapet. For vakanser i c-retning vil vakanser være stabile også ved noe høyere Fermi nivået. Elektroner er her den eneste mulige kompenserende defekten.



Figur 6. 17 - Utregnede dannelsesenergi som funksjon av Fermi nivået, ekstrapolert til 1000 grader i fuktig argon. Figuren til venstre viser dannelsesenergi for vakanser i a-retning, til høyre vises det for vakanser i c-retning. I argon blir oksygen vakanser enda mer stabile på bekostning av protonet, som kun er mest stabil dersom Fermi nivået er svært høyt. Vakanser i c-retning ser ut til å være mer stabile enn protoner for alle mulige Fermi nivåer innen båndgapet.

6.3.1 Hydratiseringsentalpi

Fra dannelsesenergien for oksygenvakanser og protoner kan reaksjonsentalpien for hydratisering av oksygenvakanser regnes ut. Ettersom dette er en reaksjon der antall elektroner er bevart, vil resultatet være uavhengig av Fermivånet, og da også av båndgapet. Hydratiseringsentalpien er likevel ikke upåvirket av båndgapsfeil, ettersom dette også kan påvirke defektens relative energier, og dermed gi ukorrekt hydratiseringsentalpi. Vakansene langs de ulike W-O-bindingsretningene vil gi ulik hydratiseringsentalpi, men reaksjonen er eksoterm for hydratisering av begge vakanstypene, som vist i Tabell 6.7.

Tabell 6. 7 - Hydratiseringsentalpi for hydratisering av oksygenvakanser i WO₃

ΔH^{hydr} [eV] a-retning	ΔH^{hydr} [eV] c-retning
-1,95	-1,66

6.4 Utregnet elektronøytralitet og likevektsberegninger

Av defektene med lokaliserte løsninger, altså som kan beregnes i den ønskede ladningstilstanden, kan elektronøytraliteten regnes ut ved ulike temperaturer og gasstrykk. Det blir kun regnet på defekter i sin mest ioniserte form, ettersom tilførsel av elektroner med GGA kun ga elektroner i ledningsbåndet. Defektene som regnes på er da oksygenvakanser, wolframvakanser og protoner, samt elektroner og hull fra tilstandstettheten. Peroksiddefekten ga også lokaliserte tilstander, men kun i nøytral form, så denne vil ikke påvirke elektronøytraliteten. Den er også langt over de andre i energi ved alle temperaturer.

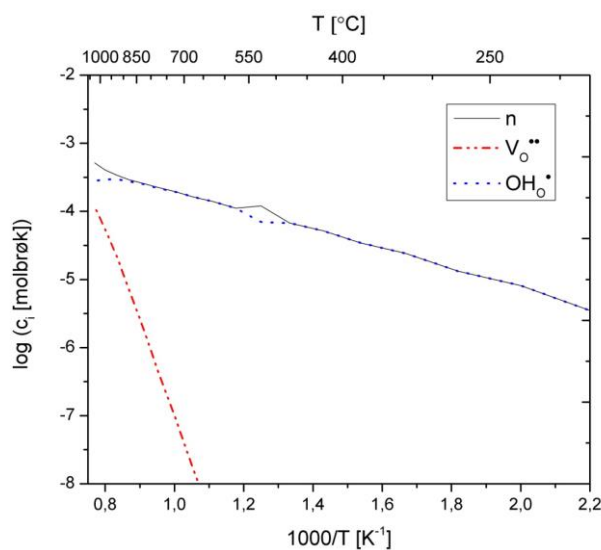
$$6[v_W^{6'}] + n = 2[v_O^{\cdot\cdot}] + [OH_O] + p \quad 6.1$$

Ettersom materialet er n-ledende, så p er svært lav, og siden wolframvakansene lå svært høyt energi for økende $k_B T$ -verdier (se kapittel 2), ble beregningene begrenset til tre defekter. Dette gir situasjonen som ga opphav til temperaturavhengighetene i Figur 6. 18:

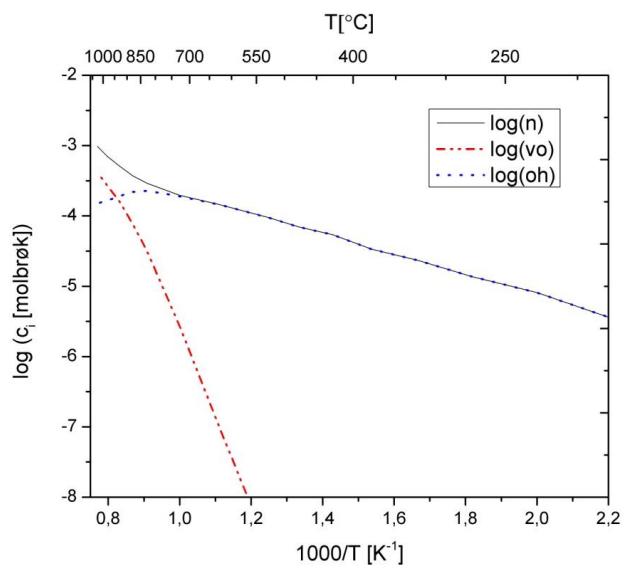
$$n = 2[v_O^{\cdot\cdot}] + [OH_O]. \quad 6.2$$

Figur 6.18 viser konsentrasjonen til oksygenvakanser i a-retning. Det er tydelig at protoner er svært stabile i strukturen, og dominerer kompensert av elektroner i hele temperaturintervallet.

Kun ved temperaturer på nær 1000 °C begynner oksygenvakans-konsentrasjonen å bli betydelig. Ettersom det er ulik dannelsesenergi for vakanser med bindinger i a-retning og i b/c-retning (her utregnet for c-retning), er det også regnet ut elektronøytraliteten for likning 6.2 med oksygenvakanser i c-retning (Figur 6.19). Protoner kompenserer fortsatt elektroner gjennom store deler av temperaturintervallet, men ved høye temperaturer er nå vakanser dominerende, og nærmer seg halve elektronkonsentrasjonen, som forventet ved en ren elektronøytralitet med disse to defektene.

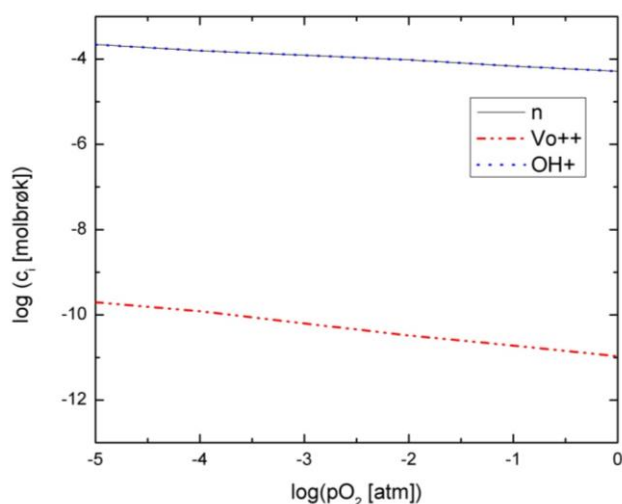


Figur 6. 18 - Utregnede konsentrasjoner som funksjon av temperatur, for vakanser i a-retning. Beregningene er ikke korrigert for båndgapsfeilen GGA gir. Ifølge den utregnede likevekten dominerer elektroner kompensert av protoner i hele temperaturområdet. Dette samsvarer med den svært lave utregnede hydratiseringsentalpien



Figur 6. 19 – Utregnede konsentrasjoner som funksjon av temperatur, for vakanser i c-retning. Vakansene er her noe mer stabile enn i a-retning, og ved temperaturer på 1000 °C er konsentrasjonen til vakansene regnet ut til å overstige protonkonsentrasjonen, og er i ferd med å bli eksakt halvparten av elektronkonsentrasjonen.

Protoner dominerer ifølge den utregnete elektronøytraliteten ved alle temperaturer under 850 °C, og høyere dersom vakanser i a-retning også dannes. Her begynner oksygenvakanser begynner først å gjøre seg gjeldende ved 1300 °C. Ettersom oksygenvakanser skal være vesentlig for flere av materialets egenskaper, og det tidligere aldri har blitt rapportert noen høy protonledningsevne i materialet, tross lang tids studie, kan det antas at dette ikke er den reelle situasjonen. Årsaker til dette diskuteres utfyllende i kapittel 8. For å kunne se hvordan situasjonen passer med eksperimentelle pO_2 -avhengigheter, ble dette også regnet ut ved 700 K, nær 400 °C. Dette ga lav pO_2 -avhengighet, på rundt $-1/10$, som vist i Figur 6. 20. Dette er kun regnet ut for de mest gunstige vakansene i c-retning, da avhengigheten ikke vil endres av dette, ettersom protoner og elektroner tydelig dominerer ledningsevnen.



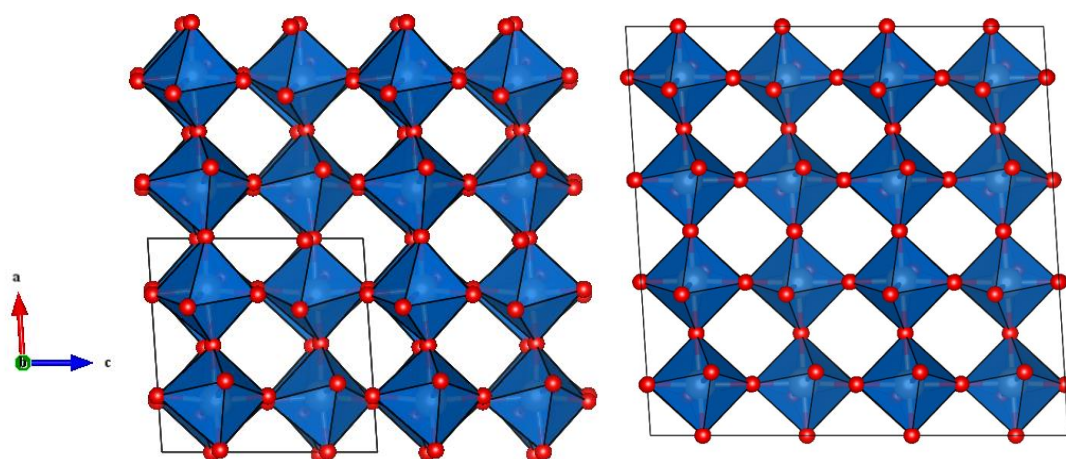
Figur 6. 20 – pO_2 -avhengighet fra likevekts DFT-konsentrasjoner. Også her dominerer elektroner og protoner i hele området. pO_2 -avhengigheten er her svært lav, $-1/10$.

6.5 GGA + U

Med GGA ble det ikke funnet noen lokaliserte defekttilstander i båndgapet. Dette stemmer dårlig med at ledningsmekanismen i materialet antas av flere kilder å være via små polaroner, som tilsvarer elektroner lokalisert på wolfram. Oksygenvakanser virker også litt for lite stabile i materialet i forhold til protoner, i forhold til at det har blitt ansett som den mest vesentlige defekten i WO_3 . Båndgapet som regnes ut er også minst 1 eV for lavt, dette kan gi gale defekttilstander, og det er også blitt vist, som nevnt tidligere, at å øke båndgapet ved forflytning av båndkantene kan gi svært gale defekttilstander. For å kompensere for disse problemene GGA har, ble det forsøkt å legge på en empirisk U-parameter, for å gi riktigere

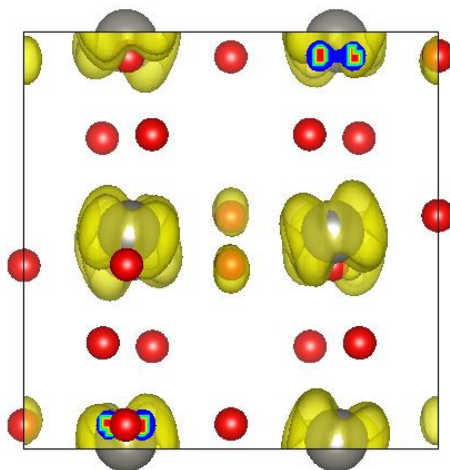
elektronrepulsjon. Tidligere studier har som nevnt i seksjon 3.3.3 vist problemer ved tilpasning av en slik parameter til eksperimentelle verdier for wolfram. Det var ikke beskrevet om det i det hele tatt ble funnet noen U-verdi som førte til lokaliserte tilstander, bare at de ikke reproduiserte eksperimentelle verdier. Det har her derfor blitt forsøkt en rekke ulike U-verdier, i håp om å finne en verdi som i det minste kan representere redusert wolfram.

For U mellom 3 og 4,3 eV er strukturen, som vist på Figur 6. 21, helt endret fra GGA-strukturen, og ved ferdig relaksering var den identisk med HSE-strukturen, som vises i neste avsnitt. Denne er ulik de reelle monokline strukturene, ved at polyedervinklingen er rettere, og likner langt mer på den ortorombiske strukturen avbildet i seksjon 3.1. Polyedrene gir fortsatt flere ulike W-O-bindingslengder, og det er her enda større forskjell på a-aksen der alle bindingslengder er tilnærmet like, og de andre aksene der de varierer som for GGA. Ved tilførsel av ekstra elektron til strukturen ble det likevel ingen helt lokaliserte tilstander, selv om delokaliseringen ble svært svak for $U = 4,3$ eV.



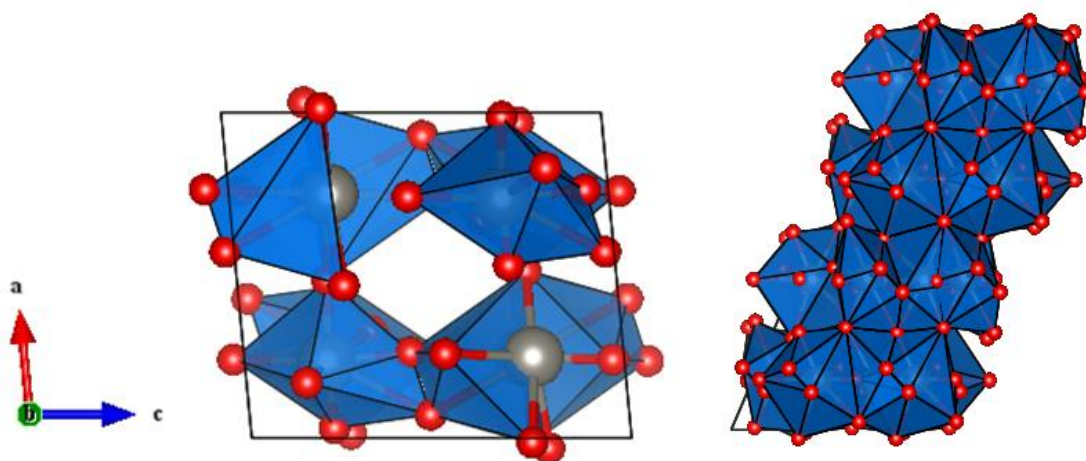
Figur 6. 21 – Relaksert struktur for U-verdier mellom 3 og 4,3, til venstre kun relaksert med gammapunktet, til høyre relaksert med to 2 k-punkter i hver retning.

Det viste seg imidlertid at tilførsel av et elektron ikke førte til en ekte lokalisert tilstand, i form et fylte W-orbital. Det fylte orbitalet besto av tilstander fra W i hele cellen, og bør altså kunne regnes som et hybridisert bånd. Flere slike bånd var også delvis fylt, selv om mesteparten av okkupasjonen var i ett bånd. Ledningsbåndet skal ifølge DOS ha W-5d-karakter, dette ser altså fortsatt ut til å være deler av ledningsbåndet, selv om de i motsetning til ved GGA virker begrenset til den laveste hybridorbitalen. Orbitalene som bidrar til det okkuperte båndet vises i Figur 6. 22.



Figur 6. 22 – Partiell ladningstetthet over båndet der ledningselektronene er lokalisert. Elektronene er her lokalisert på W, men det ser ut til at disse danner hybridiserte bånd. Elektronet er altså likevel delokalisert i W-bånd, eller noe tilsvarende store polaroner.

Høyere U -verdier ble forsøkt for å få en ordentlig lokalisering av tilstander. Fra og med $U = 4,4$ ble det i stedet delokaliserte tilstander selv for den perfekte cella, et tegn på ufysisk båndstruktur som resultat av ekstrem relaxering av strukturen. Enhetsceller for $U = 5$ og $U = 6$ vises i Figur 6. 23, den opprinnelige monokline strukturen er ikke gjenkjennelig.



Figur 6. 23 – Relakserte strukturer med $U = 5$ (venstre) og $U = 6$ (høyre). Strukturer fra og med $U = 4,4$ gir delokaliserte løsninger selv for bulk, og gir ulike, altfor tett relaxerte, strukturer avhengig av U .

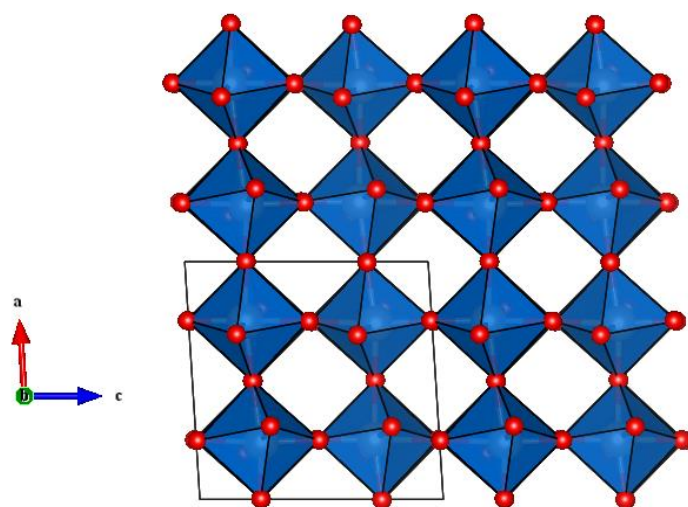
Strukturen for $U = 4,3$ så ut til å gi en begynnende lokalisering, ettersom elektronet var loalisert i et hybridisert bånd, og ikke spredt over flere. Det direkte båndgapet var imidlertid så lavt som 1,45 eV, 45 eV lavere enn det vanlige GGA-båndgapet. Dette ble regnet som uakseptabelt, det ble derfor ikke regnet på defekter med GGA+ U .

6.6 Hybridfunksjonaler

6.6.1 Strukturrelaksering med HSE

Ettersom det ikke ble funnet noen helt lokaliserte reduserte løsninger med GGA+U, og ettersom båndgapet undervurderes mer enn for GGA, ble enkle defektberegninger forsøkt med hybridfunksjonaler (HSE) med 20 % HF.

Først ble den perfekte strukturen relaksert, den resulterende strukturen er vist i Figur 6.24. Strukturen avviker fra RT monoklin struktur etter relaksering, ved at polyederrotasjonen er mer ordnet, så strukturen ser ut som den opprinnelig ortorombiske. Enhetscella forblir monoklin, men polyederrotasjonen kan likevel skyldes relaksering mot en annen krystallstruktur, dersom dette er mer gunstig med HSE. Gitterparametere for cella er oppgitt i Tabell 6.8 sammen med eksperimentelle verdier fra de mulige krystallstrukturene beregningen kan relaksere mot. Bilder av disse strukturene finnes i seksjon 3.1.



Figur 6. 24 – Monoklin WO_3 -struktur, relaksert med HSE. Strukturen beholder sin monokline fasong, men polyedrene har langt jevnere fasong her enn for GGA-beregningene. Strukturen i GGA-beregningene tilsvarer i større grad eksperimentelt studert monoklin WO_3 .

Relakseringen viser liknende struktur som med GGA+U, men tilførsel av et elektron virker nå å gi lokaliserte løsninger. Båndgapet på 2,4 eV er også mye nærmere det eksperimentelle.

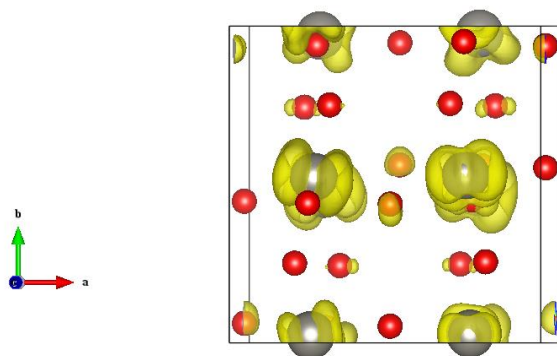
Tabell 6. 8- Parametere for monoklin enhetscelle utregnet med HSE med 20 % HF, samt gitterparametere for flere eksperimentelle faser

	a [Å]	b [Å]	c [Å]	Vinkler
Monoklin WO₃ (HSE)	7,296	7,390	7,407	93,60
Monoklin eksperimentelt²³	7,306	7,540	7,629	90,88
Monoklin LT eksperimentelt¹⁸	5,2778	5,1559	7,6639	91,72
Triklin eksperimentelt²²	7,3126	7,252	7,689	88,80
				90,92
				90,94
Ortorombisk eksperimentelt²⁴	7,341	7,570	7,754	-

*Denne er β dersom kun en vinkel er oppgitt

Ettersom beregninger med HSE er svært tidkrevende, ble defekter regnet ut i enhetscellen, og oksygenvakansklustere ble forsøkt testet ut i en 112-celle. Dannelsesenergiene var her ikke ansett som vesentlige, ettersom målet var å undersøke om det kunne skje reduksjon ved elektrontilførsel, og om det ville skje noen strukturelaksing i form av clusterdannelse, samt å sammenlikne vakanskonfigurasjoner i ulik avstand. Det ble derfor ikke regnet ut noen supercellekorreksjonsfaktor for å korrigere for bakgrunnsladningen som oppstår. Hydratiseringsentalpien som ble utregnet ble likevel oppgitt, for å illustrere forskjellen fra GGA-beregningene, selv om bakgrunnsladningen kan gi store feil her.

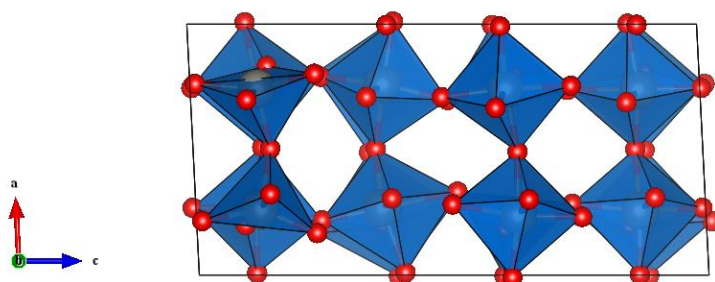
Det ble først forsøkt å legge til et elektron til supercella. Dette ga lokaliserte elektrontilstander, elektronet er altså lokalisert innen et bånd,. Orbitalene som fyltes viste seg likevel å være hybridiserte W-tilstander, som for GGA+U. Dette tilsvarer et orbital i det opprinnelige ledningsbåndet i bulk, men blir senket noe i energi ved tilførsel av et elektron, slik at det er mer gunstig enn de resterende ledningsbåndene. Hybridorbitalen er vist i Figur 6.25.



Figur 6. 25 – Fylte tilstander like under bunnen av båndgapet, som oppstår ved tilførsel av et ekstra elektron til bulk WO_3 . Tilstanden tilsvarer kun et én-partikkelorbital, selv om det har opphav fra alle W, og skiller seg slik fra GGA-beregningene, der ledningselektronet spredte seg ut over mange bånd.

6.6.2 Oksygenvakansklustere

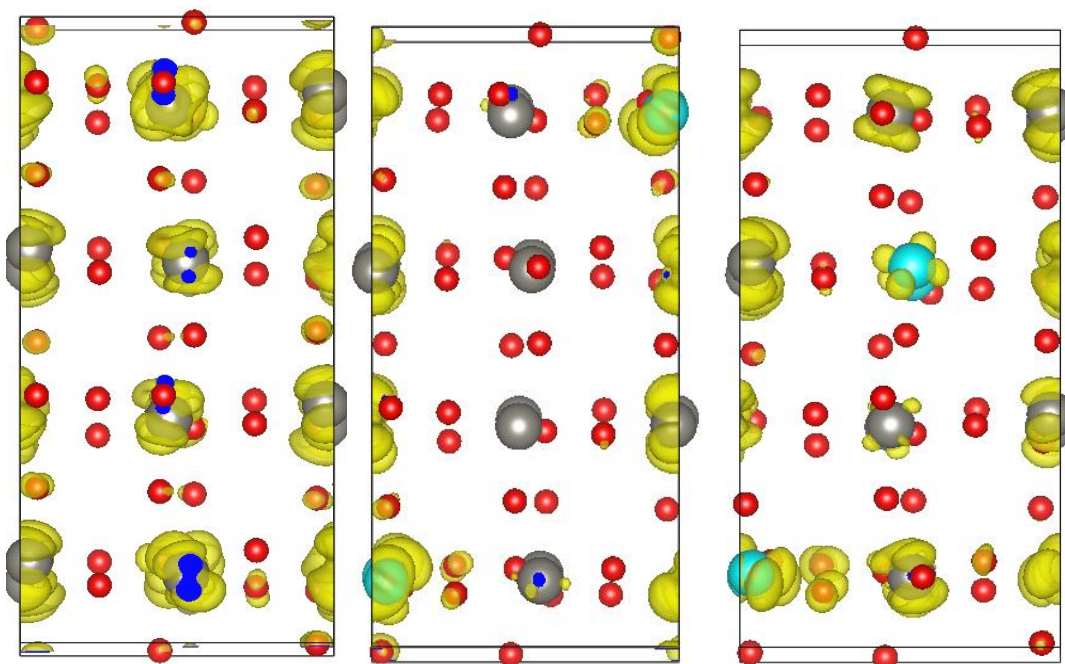
Det ble forsøkt å modellere to oksygenvakanser i en 112-celle, for å se om det var mulig å danne vakansklustere, eller om dette påvirket båndstrukturen i stor grad. Den ene konfigurasjonen hadde begge vakanser plassert nær et hjørne, den andre hadde det første nær det samme hjørnet, og det andre mer sentralt i cella. De to konfigurasjonene hadde eksakt samme totalenergi, så det virker verken mer eller mindre gunstig å plassere vakanser tett for en så høy konsentrasjon. Wolfram nær vakans relaxerte enda mer mot sentrum av pyramiden enn det ble gjort for GGA, som vist på Figur 6. 26. Ellers tyder ingenting på at det er gunstig med en større strukturelaxering. Polyedrene er imidlertid forvridd slik det var for GGA, og slik den monokline strukturen er eksperimentelt. At dette igjen er gunstig skyldes trolig den asymmetriske cellen.



Figur 6. 26 – Relaxerte posisjoner for to oksygenvakanser nært plassert i en celle. Her synes kun en av vakansene, da den andre er på motsatt side av cellen.

Selv om strukturelaxering er liten, endrer vakansene båndstrukturen kraftig. Om det skjer en endring i båndstrukturen i forhold til en enkel vakans, avhenger av hvor vakansene er plassert i forhold til hverandre. Figur 6. 27 viser hvordan det laveste ledningsorbital endrer karakter

ved tilførsel av vakanser i ulike retninger. I den første figuren vises den laveste uokkuperte tilstanden i den perfekte cellen. Tilstanden er her hovedsakelig lokalisert på wolframs d-orbitaler, slik DOS har vist for ledningsbåndet. Det virker likevel som elektronene fyller opp ett og ett slikt hybridbånd, istedenfor å ledes fritt i et bånd bestående av flere tilstander, slik det er sett med GGA. I den andre figuren er to oksygenvakanser introdusert. Wolfram som befant seg i oksygenets oktaeder er markert i turkis. Disse er svært nære hverandre i den repeterende cellen, og befinner seg i samme plan. Her begrenser orbitalet seg til å omfatte tilstander fra W i samme plan som W tilknyttet vakansene. For kun en vakans i den samme cellen, ble effekten tilsvarende. Dersom ekstra elektroner tilføres, tilføres de i andre plan langs de berørte W-atomene, aldri langs midten av cella. I den tredje figuren vises vakanser med større avstand, her er W-atomene i hvert sitt plan. Derfor dannes det tilstander ved de fleste wolframatomene, da disse er i tilknytning til vakansene i større grad ved denne konfigurasjonen. Materialets båndstruktur blir altså påvirket av vakansposisjonene, og det kan virke som ledningsbåndene av W-d-tilstander går mot mer lokaliserte tilstander ved enkelte vakanskonfigurasjoner.



Figur 6. 27 – Figuren til venstre viser to-partikkelorbitalen nederst i ledningsbåndet for den perfekte cellen, markert i gult. Ekstra elektroner spres ikke utover et bånd av flere orbitaler, men blir delvis lokalisert i det gitte hybridorbital. Ved dannelse av to oksygenvakanser tilknyttet to wolframatomer i det samme planet, oppnås situasjonen i midten. Wolframatomene tilknyttet vakansene er her markert turkise. Den laveste uokkuperte tilstanden er kun bygget opp fra orbitaler fra W i dette samme planet. Ved ionisering av vakanser okkuperes denne orbitalen. Situasjonen er tilsvarende dersom det kun er en vakans i cellen. Til høyre vises situasjonen dersom de to vakansene er i hver sine plan, dette gir tilstander i alle retninger, ettersom alle W er relativt nær en vakans i dette tilfellet.

6.6.3 Protoner og hydratisering

Det ble også regnet på protoner med HSE, for å undersøke om hydratiseringen var mindre gunstig her, eller om det fortsatt ble spådd at protoner var svært stabile. Beregningen som ble foretatt for protoner var en rask beregning som brukte samme protonposisjon som for GGA, dette tok ikke hensyn til at strukturen nå var relaxert annerledes, og beregningene hadde problemer med å nå ønsket nøyaktighet. Energiene så likevel ut til å være konvergent for de siste ionestegene, og protonet var også her plassert nær vinkelen mellom to oktaedre. Den utregnede energien ble derfor benyttet til å regne ut hydratiseringsentalpi. Det ble av den grunn regnet på en vakansposisjon i enhetscellen, denne er i a-retning, og er ikke den mest stabile vakansen. Dette vil uansett være mer gunstig enn hydratisering av den mer stabile vakansen. Resultatet sammenliknes ikke direkte med hydratiseringsentalpien for GGA, ettersom dette er gjort på en 8 ganger mindre celle, og dermed tilsvarer en langt høyere konsentrasjon. Hydratiseringsentalpien er vist i Tabell 6.9. Denne viser at hydratisering av oksygenvakanser trolig ikke er eksotermt i materialet, men endotermt, og at oksygenvakanser da er mer stabile som forventet. Dette er likevel ved svært høy defektkonsentrasjon, og skal ikke tillegges for mye vekt.

Tabell 6. 9 – Hydratiseringsentalpi i a-retning beregnet med HSE i en liten enhetscelle. Hydratiseringsreaksjonen er her endoterm. Hydratisering vil være mindre stabilt i c-retning.

ΔH^{hydr} [eV] a-retning
0,849

7 Eksperimentelle resultater

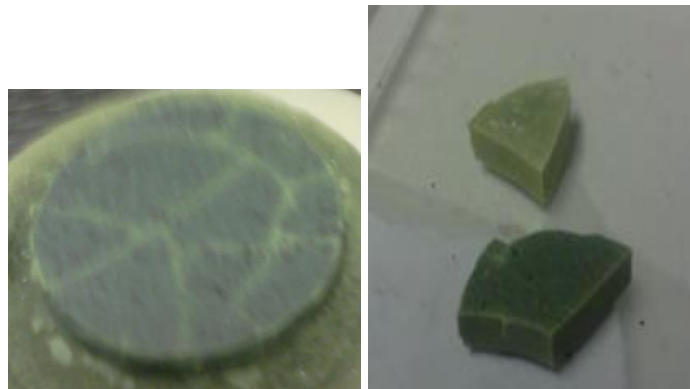
Elektrisk og strukturell karakterisering ble utført på tabletter av WO_3 , fremstilt ved to ulike sintringsprosesser. Den første tabletten, som flere prøvebiter er fra, ble spark plasma sintret (SPS), mens en våtkjemisk syntetisert prøve ble sintret med Hot Pressing (HP). Dette er beskrevet mer utfyllende i kapittel 4. Målingene og karakteriseringen av de ulike prøvene blir holdt separat, selv om de blir sammenliknet og diskutert under ett. Årsaken til adskillelsen er de store forskjellene mellom prøvene og mellom de mulige feilkildene. SPS-prøvene er svært tette, men inneholder mye karbon fra sintringen som ikke lot seg oksidere vekk. Prøvene hadde også påmalte Pt-elektroder som kunne brennes ved 850 °C, for å hindre for mye avdamping, men disse inneholder flux med blant annet vismut. Det viste seg underveis at denne reagerte med prøvene, se seksjon 4.3.1 og 7.1.3, det ble derfor også gjort noen målinger på en tilsvarende prøve, med Pt-elektrode uten flux. Disse ble også brent ved 850 °C, anbefalt er 1000 °C. De HP-sintrede prøvene er langt mer porøse, men har lavere karboninnhold etter oksidasjon. Grunnet den høye ledningsevnen og elektrodeproblemer ble firepunksmålinger utført på HP1. Da oppstår det ingen elektrodereaksjoner, og det blir ingen elektrodebidrag på målingene. Impedanssveip kan ikke gjennomføres på samme måte, så eventuell korgrenseledningsevne kan ikke skilles fra bulkledningsevne. På grunn av denne store forskjellen mellom prøvene, ble også resultater fra SPS-prøvene med elektrodereaksjoner inkludert som resultat.

7.1 Strukturell karakterisering

I dette avsnittet beskrives krystallstruktur og morfologi til prøvene som er karakterisert i oppgaven. Karakteriseringsresultater fra den spark plasma sintrede tabletten før målinger blir presentert først, deretter vises strukturen til den hot pressede prøven underveis i fremstillings- og målingsprosessen. Til slutt vises elektrodereaksjonene på SPS-prøven.

7.1.1 Spark Plasma-sintret prøve, utgangspunkt for SPS1, SPS2 og SPS3

Den spark plasma-sintrede tabletten hadde metallisk skinn, ved varmebehandling sprakk den opp, og fikk gradvis ulike nyanser av den gulgrønne fargen som er typisk for WO_3 (Figur 7.1).

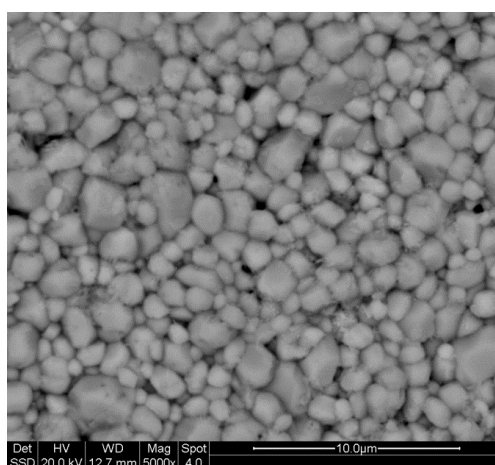


Figur 7. 1 - SPS-prøve rett etter varmebehandling (venstre), der tabletten sprakk opp langs sprekker etter sintringen, og etter videre varmebehandling (høyre), der ulik varighet av oppvarmingen ga forskjellige grønnfarger. På prøvebitene kunne det sees med det blotte øyet at midten av prøvene er mørkere, dette skyldes trolig mengder av karbon i prøven etter sintringen, som skjer ved hjelp av karbon.

Kornstørrelse og krystallstruktur, samt eventuelle forurensninger, var av stor interesse ved karakterisering. Tabletten viste seg å være svært tett. Oppsprekking av prøven, samt en stor ukjent mengde karbon i prøven gjorde det umulig å regne en eksakt tetthet, men basert på ren monoklin WO_3 ble prøven over 100 % tett. Prøven har altså en tettere krystallstruktur enn ren WO_3 , dette kunne også skyldes høy konsentrasjon av skjærplan, selv om dette er mindre sannsynlig på den oksiderte prøven.

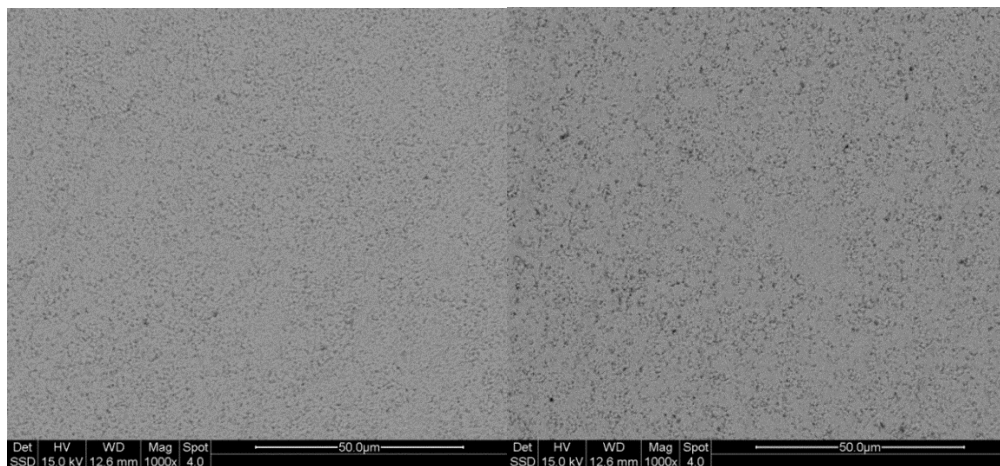
SEM

Av bildet på Figur 7. 2 ses det tydelig at kornstørrelsen er noe varierende, men samtidig relativt jevn. Den ligger mellom 0,8 og 8 μm . Kornene viser ingen tydelige tegn på sekundærfase, men langs flatene er det noen mørkere områder. Dette kan skyldes karbon.

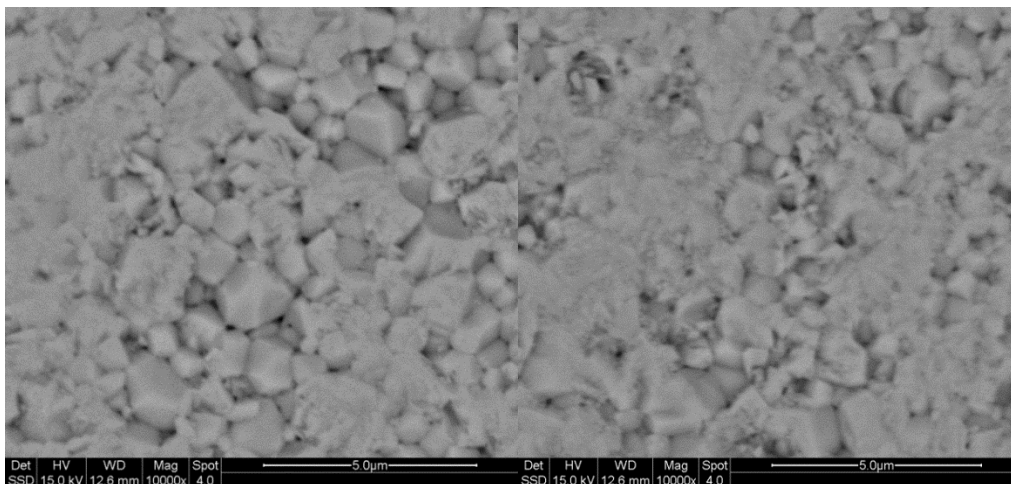


Figur 7. 2 – SEM-bilde fra SSD-detektoren av SPS1 før påmaling av elektrode. Kornene er av ulik størrelse, mellom 800 og 2000 nm. De mørkere flatene langs sider av korn tilsvarer karbon, ifølge EDS.

De fleste prøvebitene ble først varmebehandlet ved 700 °C i 6 timer, deretter ble en bit i tillegg varmebehandlet i 60 timer ved 700 °C. Dette ble gjort i et forsøk på å oksidere bort mest mulig karbon fra prøven. To ulikt varmebehandlede prøvebiter ble så innstøpt, nedslippt og polert, for å få tydeligst bilde av sammensetning og korn. Sammenlikning av kornstrukturen for de to prøvene vises på Figur 7. 3, der det er tydelig at en del karbon har blitt oksidert vekk, selv om det fortsatt er mørke områder i strukturen. Ellers virker prøvene å ha lik kornstørrelse og tetthet. Bilder med høyere oppløsning vises på Figur 7. 4. Her er det ikke mulig å skille prøvene på karbonmengden, karbonet virker altså ikke å være jevnt spredd utover prøvens korn, men er muligens lokalisert i korn grensene.



Figur 7. 3 - SSD-bilder WO_3 -prøver varmebehandlet i hhv. 60 og 6 timer ved 700 °C. Mengden karbon, sett som mørke flekker, er høyere i prøven som er kortere varmebehandlet.



Figur 7. 4 - SSD-bilder av de samme WO_3 -prøvene som i Figur 7. 2, ved 10000 gangers forstørrelse. Prøvene er behandlet i hhv. 60 og 6 timer ved 700 °C, men det virker ikke som det er stor forskjell på karbonmengden innad i hvert korn, forskjellen i bildene ser ut til å gå på hvor nedslippte de aktuelle områdene er. Prøven til venstre viser også tegn til karbonrike faser, sett ved de mørke områdene langs siden av korn, dette til tross for at prøven er varmebehandlet i lang tid.

De to prøvebitene ble undersøkt med EDS for å få en indikasjon på sammensetningen. Det var særlig karboninnholdet som var interessant her, ettersom det ikke var tegn til andre sekundærfaser. EDS er mindre nøyaktig på så lette elementer, men det kan uansett gi en pekepinn på om mesteparten av karbonet var oksidert bort. Resultatene viste 33 % karbon i den ene biten, og 25 % i den andre. Det virket altså å være mye karbon igjen i den siste prøven, selv etter flere døgns varmebehandling. Forholdet mellom W og O er 1:1, og ikke 1:3 som det skal være. Det er ofte store usikkerheter knyttet til verdiene av lette elementer som C og O, men det kan også være oksygenunderstøkiometri som står for en del av det tilsynelatende oksygenunderskuddet.

Tabell 7. 1 – Oversikt over komposisjon av de to ulikt varmebehandlede prøvebitene, utført med EDS. Innholdet av oksygen virker å være altfor lite i forhold til wolfram. Lave elementer som oksygen er ofte vanskeligere å detektere med EDS, det kan også være det mangler oksygen i strukturen i form av skjærplan eller vakanser. Karbonmengden er noe lavere etter 60 timer, men virker fortsatt høy for begge.

Element	At % (6t)	At % (60t)
C K	33.50	25.49
O K	32.68	35.37
W L	33.82	39.14

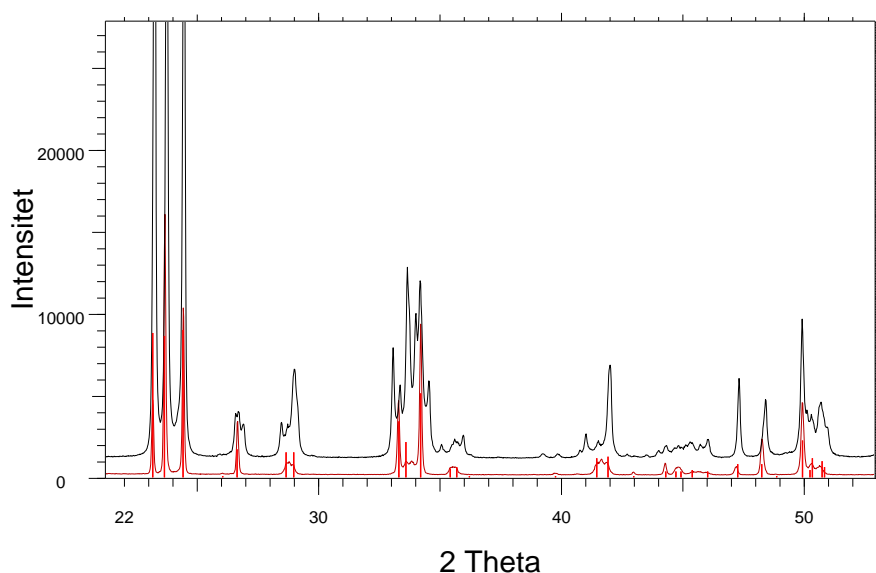
XRD

SPS-tabletten ble undersøkt flere ganger med XRD, for å undersøke at den hovedsakelig bestod av den monokline romtemperaturfasen av WO_3 , og ikke wolframkarbider eller andre strukturer. Underveis i varmebehandling ble det tatt XRD av både avskrapet, knust pulver og av prøveoverflaten. Resultatene kan sees samlet på Figur 7. 5, der pulverdiffraktogrammet er hevet litt opp for å skille mellom det og tabletten. Topper av monoklin WO_3 ser ute til å passe svært godt med tablettoverflaten, mens pulveret ser ut til å ha flere reflekser i tillegg.

Pulverdiffraktogrammet er på Figur 7. 6 tilpasset både monoklin og triklin struktur. Dette dekker de fleste toppene, noen overlapper hverandre, men ikke alle, så begge strukturene virker nødvendig for å beskrive pulverets struktur. Triklin WO_3 skal forekomme under -17°C , det burde derfor ikke være stabilt ved romtemperatur. Ettersom prøveoverflaten var ren

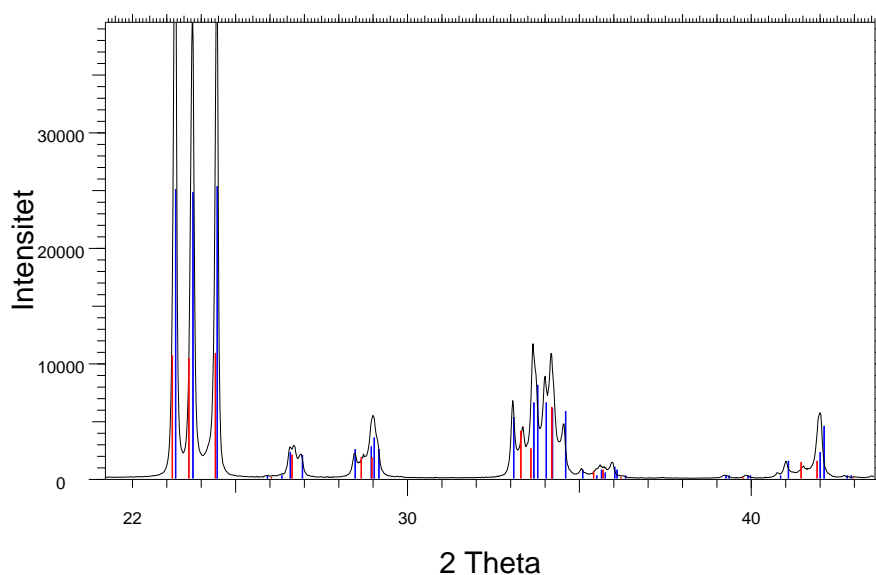
monoklin, kan det tenkes at det er knusingen som omdannet pulveret fra monoklin til triklin. Fasene er like hverandre i struktur, så det er ikke så rart om det er enkelt å indusere faseoverganger. Det er eventuelt også mulig at trykk og karbonmengde inne i prøven gjør triklin struktur mer stabil.

WO₃ - SPS1 - Pellet (rød) og pulver (sort)



Figur 7. 5 – Røntgendiffraktogram av den spark plasma sintrede tabletten. Kurven i rødt viser spekteret fra tablettoverflaten, de røde toppene viser at den passer til den monokline romtemperaturstrukturen til WO₃. Den sorte kurven viser spekteret av pulver fra tabletten, dette har i tillegg flere topper, som passer til triklin WO₃.

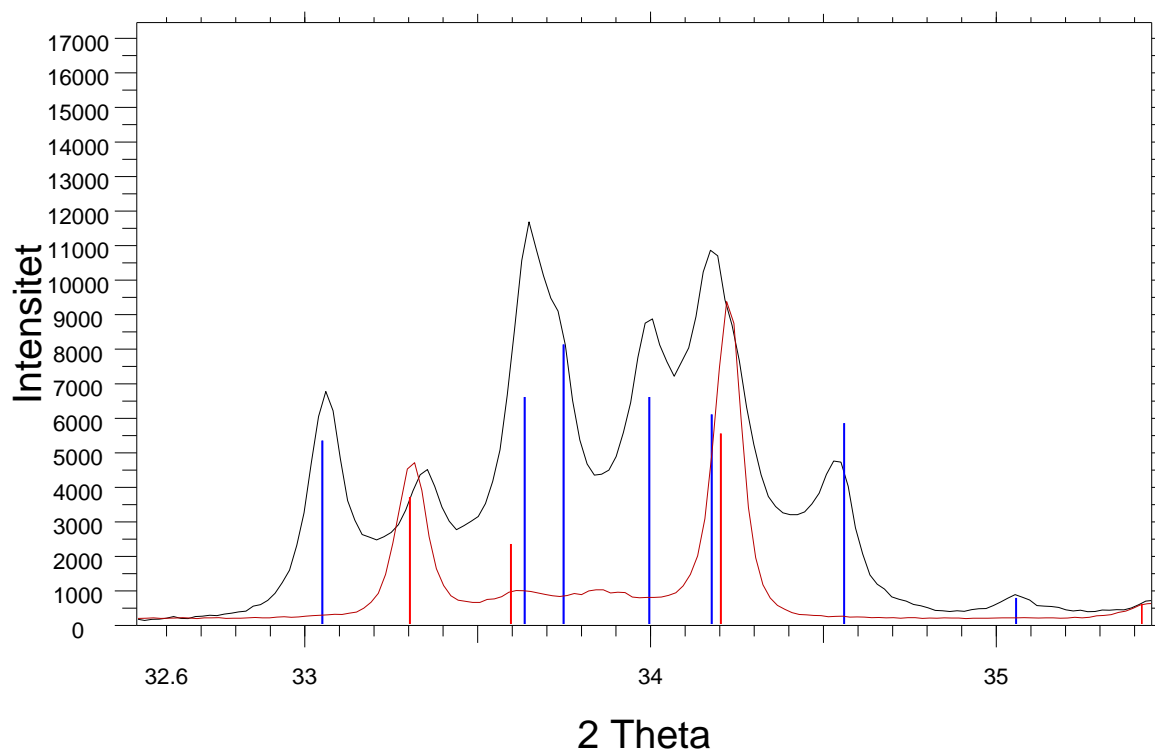
WO₃ - SPS1 - Pulver med trikline og monokline topper



Figur 7. 6 – Røntgendiffraktogram av WO₃-pulver knust fra SPS-prøven. Pulveret har reflekser både fra monoklin og triklin WO₃.

På Figur 7. 7 er forskjellen mellom diffraktogrammene til pulver og pellet vist mer i detalj. Fra området rundt $2\theta = 35$ er det tydelig topper som er felles for pulver og pellet, som samsvarer med den monokline strukturen, men det er også klare triklin topper. Det er altså ingen tvil om at strukturen er delvis riklin, selv om den kan ha blitt det i løpet av finknusingen. Det er ingen tegn til andre sekundærfaser på noen av diffraktogrammene.

WO₃ - SPS1 - Pulver (sort) og pellet (rød)



Figur 7. 7 – Detaljert bilde fra XRD-data over et område som viser den klare forskjellen på strukturen til tablett (rød) og pulveret (sort). Det er tydelig at pulveret i tillegg til monoklin WO₃, vist med røde streker, har bidrag fra triklin WO₃, vist i blått.

7.1.2 Hotpresset prøve

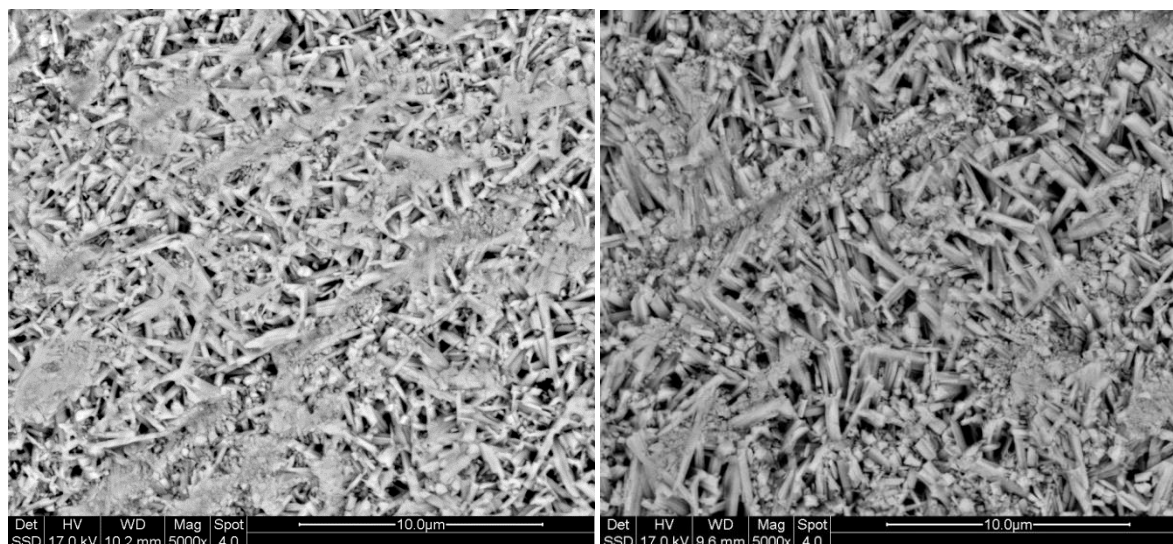
Den Hotpressede prøven var tydelig redusert etter sintringen i vakuum, og hadde en dyp blålilla farge som er typisk for reduserte faser av WO₃ (til venstre i Figur 7. 8). Etter oksidasjon ble den gulgrønn avhengig av hvor lenge den ble varmebehandlet i luft og ved hvilke temperaturer (til høyre i Figur 7. 8).



Figur 7. 8 - Redusert (høyre) og oksidert (venstre) hotpresset tablett. Tabletten ble redusert i løpet av sintringen i vakuum, og hadde et nærmest metallisk blålilla skinn.

SEM

Elektronmikroskopbilder av de hotpressede prøvebitene viste en helt annen morfologi enn de spark plasma sintrede, med lange stavformede korn på kun 500 nm tykkelse og noen få μm lengde. Formen var identisk før og like etter reduksjon (Figur 7. 9). Prøvene var slipt, så det kunne skimtes enkelte slipespor mellom stavområdene. Prøven virker også svært porøs, med langt lavere tetthet enn SPS-prøvene.



Figur 7. 9 - SSD-bilder av to ulike hotpress-sintrede prøver, fremstilt ved like betingelser. Bildet til venstre er fra en redusert prøve, kun slipt etter sintring i vakuum. Bildet til høyre er av en prøve oksidert i ren oksygen i 10 timer ved 5000 grader. Prøven er ikke slipt igjen etter oksidasjon, som kan forklare hvorfor den har færre slipespor og flate områder. Strukturene ser ellers ut til å være av lik type, dominert av porøse områder med stavstruktur.

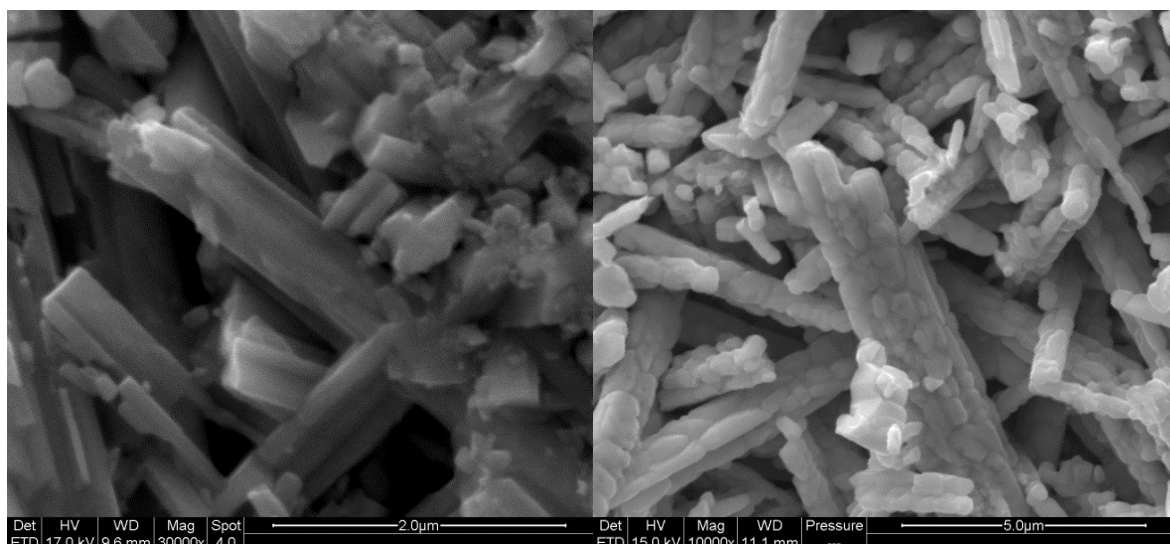
Den reduserende HP-sintrede prøven ble analysert med EDS, her var det langt mindre tegn på karbon i prøven, selv om dette fortsatt er temmelig unøyaktig for så lette grunnstoff. For oksidert prøve ga EDS ikke lenger noe betydelig signal fra karbon.

Tabell 7. 2 - EDS-verdier av sammensetningen for redusert HP-sintret prøve.

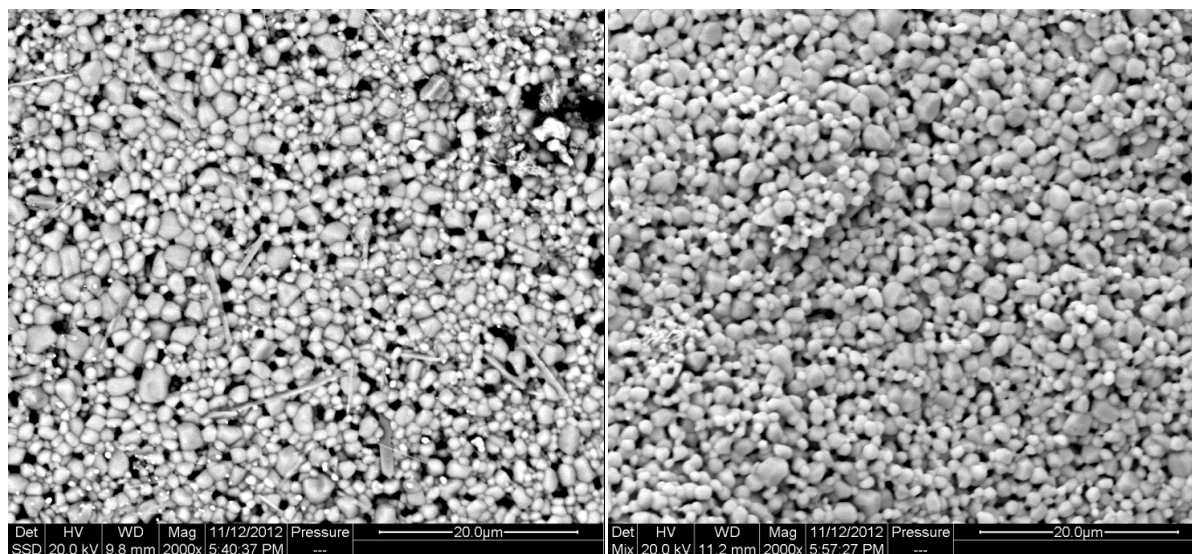
Element	At %
C K	12.61
O K	41.56
W L	45.83

Ved oppvarming i luft ble kornstrukturen gradvis omdannet til en struktur lik SPS-prøvene. På Figur 7. 10 vises et høyoppløselig bilde av en stav fra strukturen, sammen med et bilde med tre ganger lavere forstørrelse, der runde korn har begynt å vokse ut fra sammenvokste staver etter svak oksidasjon fra reduserende betingelser. Dette tyder på at den brå oksidasjonen fra sterkt redusert materiale til varmebehandling i ren oksygen, som opprinnelig ble utført på prøven, midlertidig låste fast strukturen, ettersom man da ikke fikk noen endring i kornfasong. Først ved svak oppvarming i luft kunne kornene omformes. Etter påfølgende oppvarming ved 850 grader virket strukturen nesten helt omdannet til sirkulær kornstruktur. Kun enkelte staver gjensto blant kornene. Dette sees på Figur 7. 11. Forskjellen fra SPS-strukturen er at denne er langt mer porøs etter omformingen.

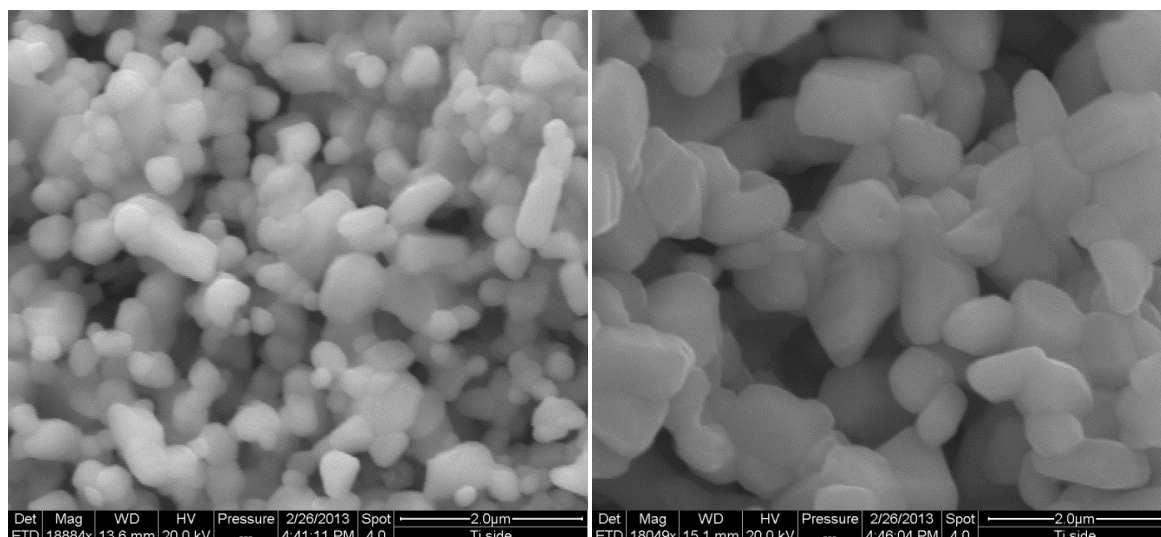
Prøvebiten som ble målt på ble karakterisert før og underveis i målinger, dette ses på Figur 7. 12. Det er ingen sekundærfaser, kun høy porøsitet og ulik høyde på kornene. Bildeforstørrelsen er ikke identisk, men de to lengdemålene til høyre er sammenliknbare. Det er tydelig at prøven fikk større kornstørrelse underveis i målinger. Størrelsen på det siste bildet er mer lik SPS-strukturen. På grunn av problemer med oppsettet ble ingen av målingene som ble utført før kornstørrelsen endret seg brukt videre som resultat.



Figur 7. 10 – Til høyre: ETD-bilde av redusert WO_3 , med 30000 gangers oppløsning. Bildet viser nanostaver på 500 nm i bredden og minst 2000 nm i lengden. Det kan virke som de består av flere staver på 100 nm. Til venstre er prøven etter behandling i reduserende atmosfære, og deretter svak oksidasjon. Bildet har 3 ganger lavere forstørrelse, så den tykkeste staven tilsvarer flere av stavene fra det første bildet. Den tykke staven bestående av mange korn, er rundt 1800 nm bred. De mindre stavene er rundt 700 nm brede. Her begynner mer sirkulære korn på 500nm, trolig tilsvarende ren WO_3 , å formes fra stavene.



Figur 7. 11 - HP-prøve etter oksidering og påfølgende oppvarming i luft til 850 °C. Enkelte steder er det fortsatt lange staver fra $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ -strukturen, ellers ser kornstrukturen ut som den for SPS-prøvene. Omdanningen fra den spredte stavstrukturen gjør likevel denne prøven langt mer porøs enn SPS-prøvene.



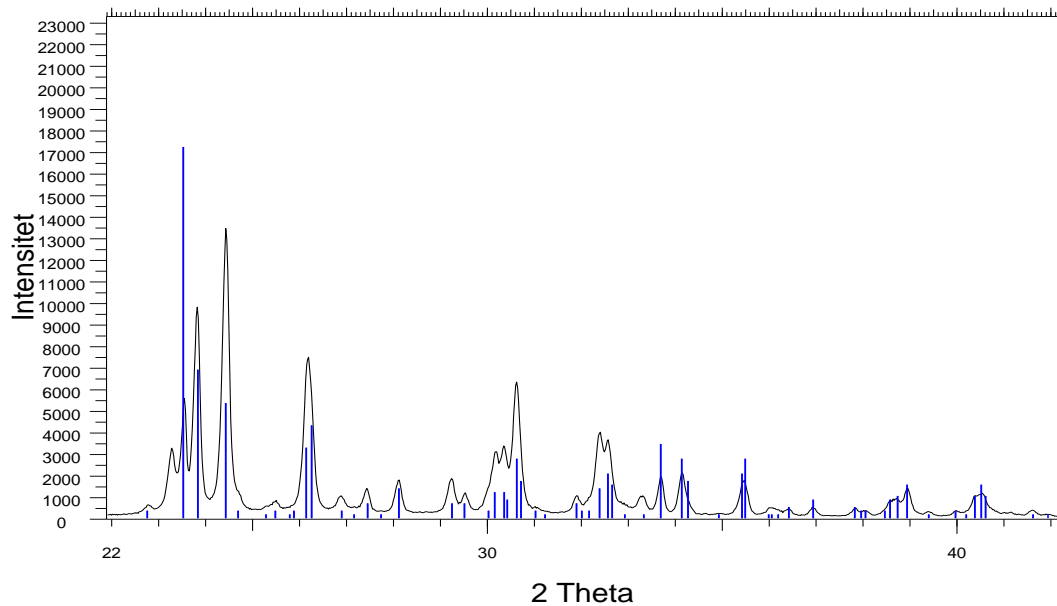
Figur 7. 12 – ETD-bilder av HP-prøven. Til venstre er den oksiderte prøven før måling, til høyre er prøven underveis i oksiderende måling. Selv om forstørrelsen er noe ulik, er skalaen til høyre på figurene lik for de to prøvene. Målingen har økt kornstørrelsen fra mellom 400 og 800 nm til mellom 700 og 1300 nm, dette er mer tilsvarende SPS-korn.

XRD

XRD-analyse viste at den reduserte tabletten har den oksygenunderstøkiometriske krystallstrukturen til $W_{18}O_{49}$, bestående av pentagonale kolonner, som beskrevet i seksjon 3.1. Diffraktogrammet i Figur 7. 13 er tilpasset topper av $W_{18}O_{49}$, toppene er med relativt høy intensitet. Det er tydelig at toppene passer svært godt, strukturen virker å være rent enfaset, det bekrefter også bildene fra SEM.

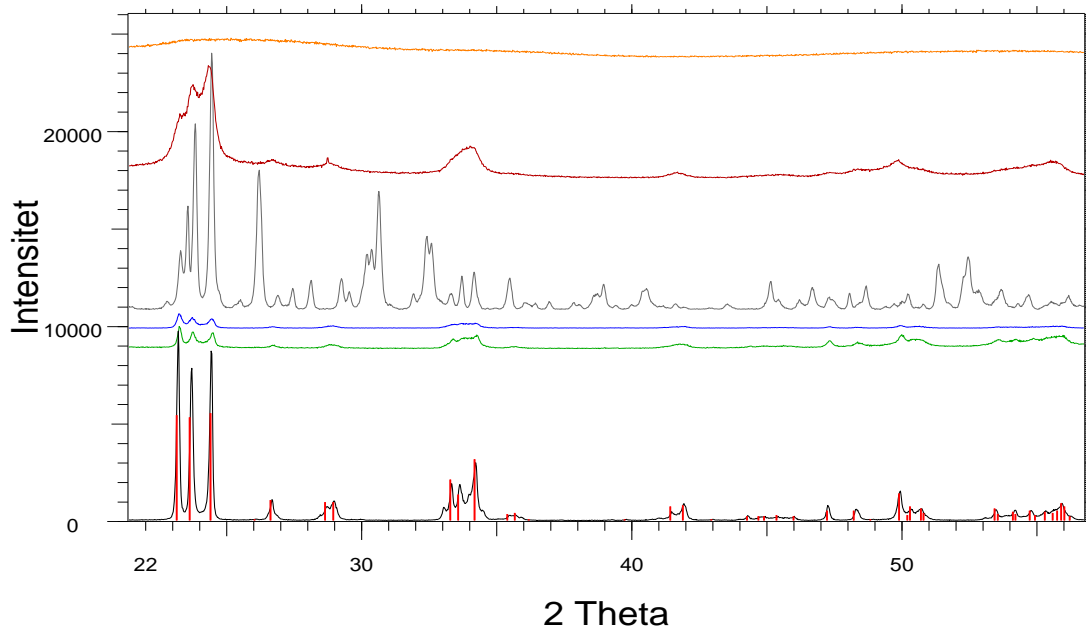
Figur 7. 14 viser på strukturendringen prøva har gjennomgått fra syntese til etter målinger. Underveis i syntesen var prøven helt amorf, etter varmebehandling begynte noen topper å krystalliseres. Så ble prøven sintret, og det var tydelig dannet rent $W_{18}O_{49}$. Ved rask oksidasjon rakk ikke kornstrukturen å endre seg, men prøven mistet all krystallinitet. Dette viser at omstruktureringen fra stavformede korn til vanlige korn må til for å få en overgang til monoklin WO_3 . Ved påfølgende varmebehandling ble prøven litt mer krystallinsk, først etter en stund med målinger var prøven tydelig monoklin med høy intensitet på toppene. Alle resultater fra HP-prøven er fra etter prøven ble fullt krystallinsk.

WO₃ - HP-prøve - Redusert



Figur 7. 13 – Røntgendiffraktogram fra redusert HP-sintret prøve, direkte etter sintring. Toppene tilsvarer den monokline reduserte fasen W₁₈O₄₉.

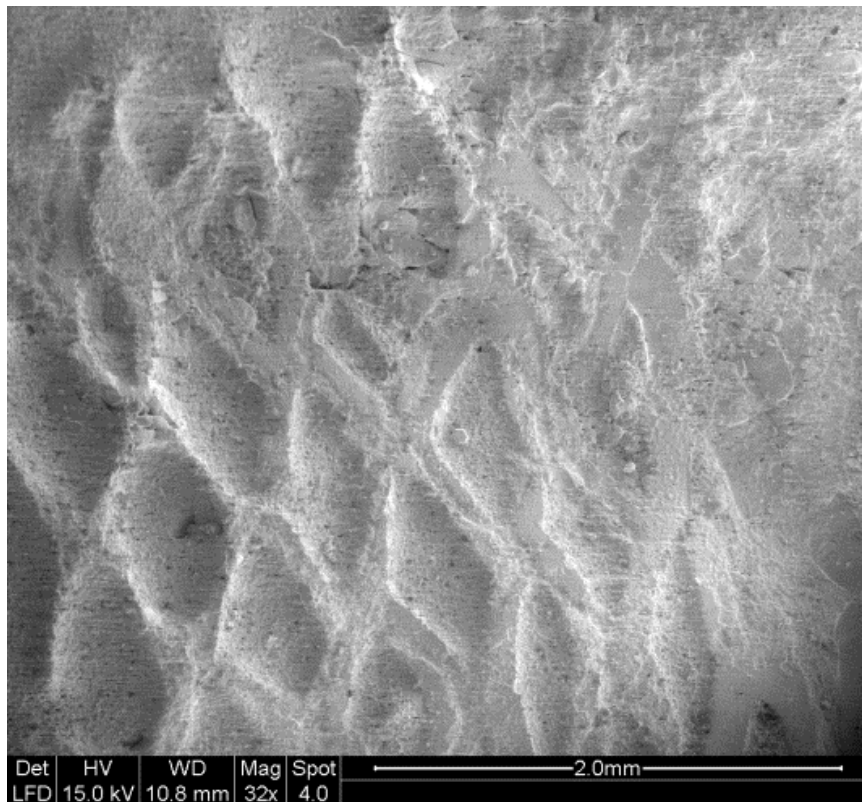
HP-prøve - Fra før sintring (topp) til underveis i måling (bunn)



Figur 7. 14 – Røntgendiffraktogram av den hotpressede prøven, fra syntese til underveis i målinger. Øverst er prøven før varmebehandling, etter varmebehandling begynner å krystalliseres. Etter sintring sees den reduserte fasen, som vist i grått, med høye, lokaliserte toppene. Etter oksidasjon, mens prøven fortsatt har morfologien til en reduserte fasen, sees situasjonen i blått: Prøven er så vidt krystallinsk, med svært lave toppene. Dette skyldes trolig omkrystalliseringen, for ved varmebehandling i luft øker gradvis toppene, til prøven får den typiske monokline strukturen. Alle målinger som utføres på HP-prøven i oppgaven er utført etter det nederste spekteret ble tatt.

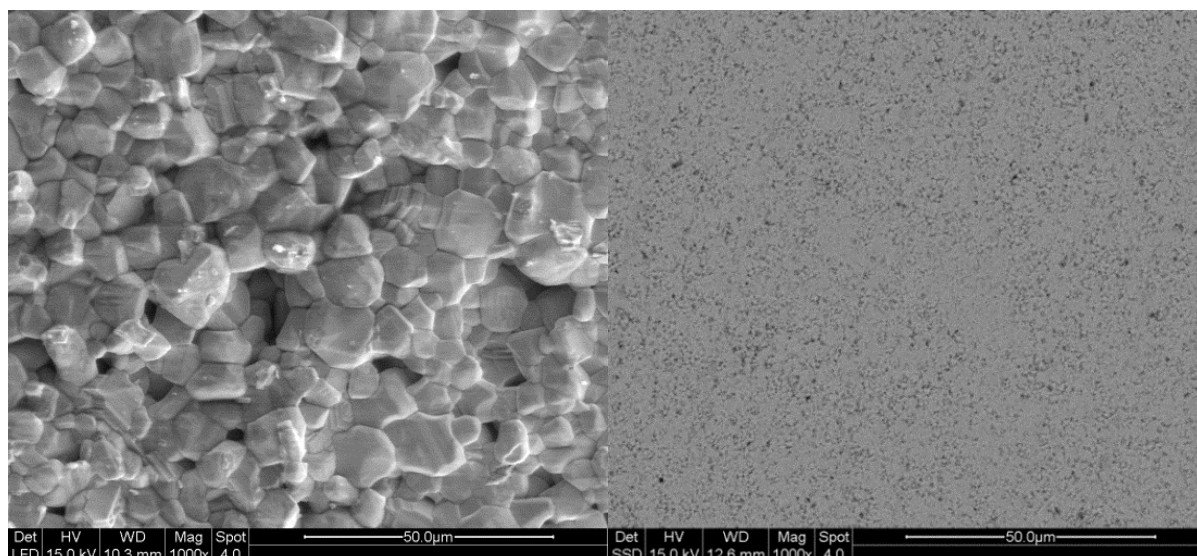
7.1.3 Karakterisering av SPS1 etter måling – elektrodereaksjoner

Etter målinger ved 1000 °C endret ledningsevnen til SPS1 seg kraftig. Prøven ble derfor tatt ned, og ble først antatt å være nedsmeltet. Den var svært deformert, og langt mørkere grønn enn i utgangspunktet. Figur 7. 15 viser oversiktsbilde av prøven fra der platinanettet var presset på. Prøven sank tydelig sammen rundt dette området.



Figur 7. 15 – Oversiktsbilde av SPS-sintret prøve. Bildet viser tydelig spor etter et platinanett som var festet på prøveoverflaten, og viser hvordan prøven må ha sunket sammen rundt dette.

Ved høyere forstørrelser ble det tydelig at prøven ikke var ordentlig smeltet. Det hadde heller skjedd en ekstra sintringsprosess, der kornene var minst ti ganger større enn før målingene. I en annen prøvebit med lik elektrode ble det etter hvert funnet noen lange tynne korn med høy vismutinnhold, det virket derfor tydelig at endringen stammer fra en elektrodereaksjon, på grunn av vismut i elektrodemalingen. For de mer porøse HP-sintrede prøvene var elektrodereaksjonen langt mer tydelig, da en fargeendring kom allerede ved brenning av elektroden ved 850 °C, og dette var grunnen til at kun firepunktsmålinger ble utført på HP1.



Figur 7. 16 - Sammenlikning av partikkelstørrelsen til prøven som reagerte med elektrodene under målinger ved 1000 °C (til venstre) og prøven som er varmebehandlet ved 700 °C (til høyre), tilsvarende den første prøven før reaksjonen. Bildene har lik forstørrelse på 1000x. Partikkelstørrelsen er etter reaksjonen mellom 4000 og 8000 nm, altså oppmot 10 µm, mot 800-1400 nm tidligere. Dette tilsvarer bortimot 10 ganger større kornstørrelse etter reaksjonen.

7.2 Ledningsevнемålinger

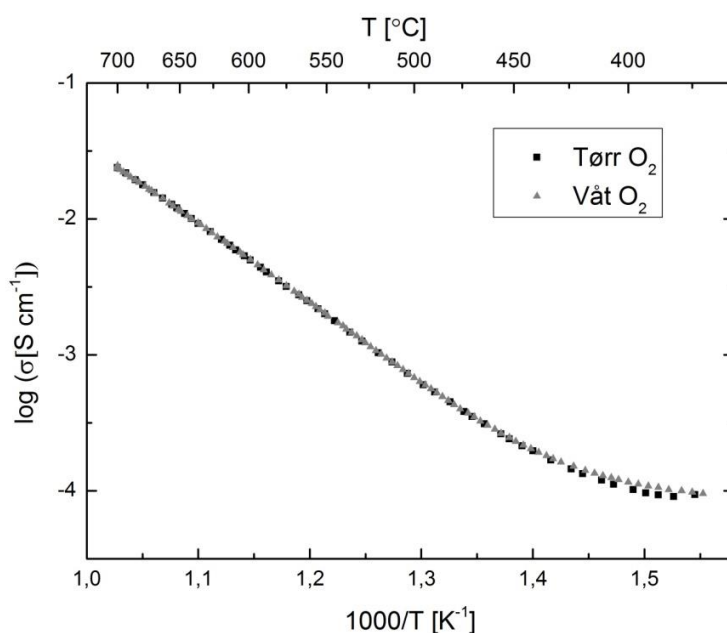
Resultater av målinger på den hotpressede prøven HP1 blir først beskrevet. Dette er firepunktsmålinger, uten påmalte elektroder, så elektrodeproblemer som beskrevet ovenfor vil ikke eksistere, og ingen ledningsevnebidrag vil komme fra elektrodene. Prøven har også, som SEM-bildene viser, et langt lavere karboninnhold enn SPS-prøvene. Dette gir derfor trolig målinger som beskriver ren WO_3 best mulig. Prøven har imidlertid langt lavere tetthet enn SPS-prøvene, og ble i tillegg kun målt på med firepunktsmålinger, så det er ikke tatt impedanssveip for prøven.

Av den grunn blir flere SPS-prøver inkludert for sammenlikning, en med mye karbonforurensning og elektrodereaksjoner (SPS1), en med mindre karbonforurensninger, men fortsatt med vismut fra elektroden (SPS2), og en prøve med Pt-elektrode uten fluks, som er brent ved lavere temperatur enn ønsket, for å hindre avdamping (SPS3). Målingene på SPS2 ble avbrutt da elektrodereaksjonene ble kjent, så resultatene er ikke fullstendige, men det er fortsatt interessant med sammenlikning av enkelte målinger. Ettersom prøvene også reagerte med andre elektrodealternativer, var det interessant å se om brenning ved for lav temperatur likevel kunne gi tilfredsstillende resultat, derfor ble det målt også på SPS3. Impedanssveipene sier likevel ikke nødvendigvis noe om ledningsevnene i HP-prøven, ettersom de kan ha et

helt annet forhold mellom bulk og korngrenser enn SPS-prøvene med sine elektrodereaksjoner, høyere tetthet og høyere karboninnhold. Elektrodene ble brent ved 850 grader, og prøven viste da ingen tegn til endring i morfologi, slik den gjorde ved reaksjonen mot slutten av målingene. Dette viser at reaksjonen kan være en treg prosess, slik at de første målingene ved 600 grader kan ha vært på det reelle materialet. Det er derfor av interesse å se om målingene gir sammenfallende konklusjoner.

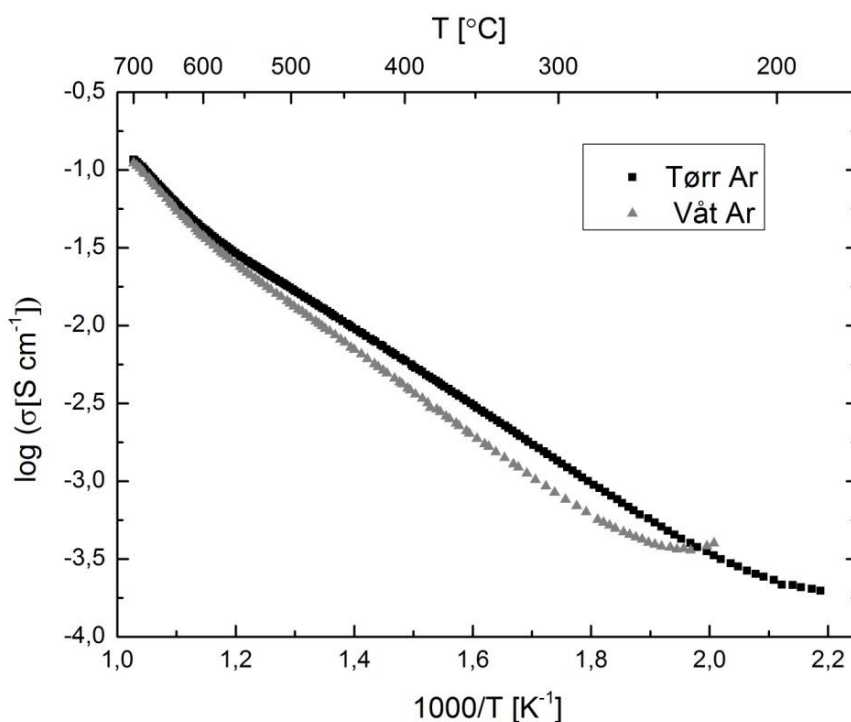
7.2.1 HP1: Ledningsevнемålinger som funksjon av temperatur

Ledningsevnen til HP1 ble målt som funksjon av temperatur i tørr og fuktig oksygen og argon. Målingene ble utført ved synkende temperaturer med en temperaturendring på 12 °C/time. Logaritmisk ledningsevne mot invers temperatur for temperaturavhengighetene i argon og i oksygen er plottet i Figur 7. 17 og Figur 7. 18. Ettersom firepunktsmålingene er avhengig av høy ledningsevne, kunne det ikke måles på ledningsevne under 10^{-4} S. I argon går dette greit for alle temperaturer over romtemperatur, men i oksygen kan det ikke måles langt under 400 °C. Dette kan også være grunnen til at målingene flater ut nederst på Figur 7. 17, noe de ikke har gjort ved tilsvarende temperatur med topunktsmålinger. Hvis dette området blir sett bort ifra, er det i oksygen kun et område for resten av ledningsevnen, med aktiveringsenergi på 1,23 eV. Det ser også ut til at ledningsevnen er lik i tørr og våt oksygen.



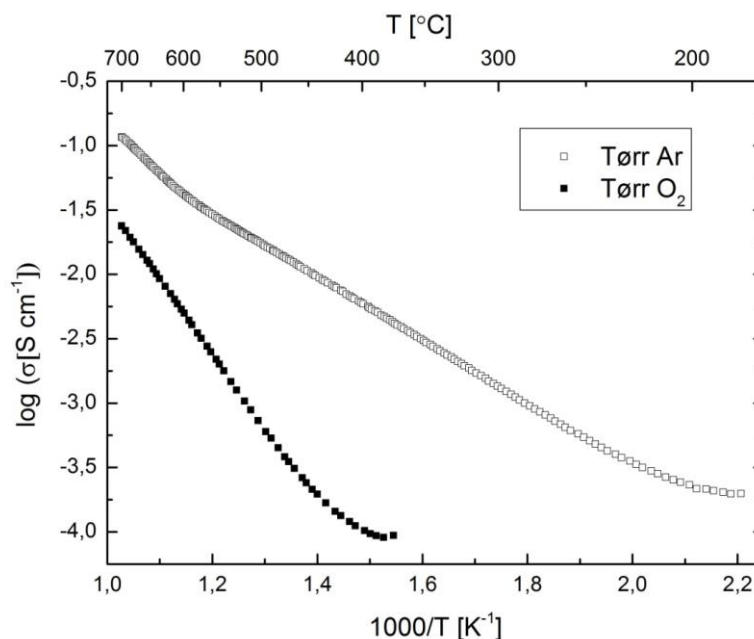
Figur 7. 17 – Temperaturavhengighet for HP1 i tørr og våt oksygen. Forskjellen mellom tørr og våt oksygen virker ubetydelig. Målingene er stoppet ved litt under 350 °C, da ledningsevner på 10^{-4} S cm⁻¹ er på grensen til hva man kan måle med firepunktsmålinger.

I argon er det gjort temperaturavhengigheter ned til nærmere romtemperatur, som vist på Figur 7. 18. Her er det tydelig to temperaturområder med ulik ledningsevne mekanisme, et over ca. 550 °C, og en under dette med langt lavere aktiveringsenergi. Det er også en klar effekt av vanndamp her, ledningsevnen blir lavere i fuktig atmosfære. Ettersom årsaken til den lavere ledningsevnen er usikker, vil kun de tørre ledningsevnene bli sammenliknet foreløpig. Flere resultater som går på forskjellen mellom tørr og fuktig gass vil bli gjennomgått i seksjon 7.2.2.



Figur 7. 18 – Temperaturavhengighet for HP1 i tørr og våt argon. Våt Argon gir betydelig lavere ledningsevne enn tørr.

Temperaturavhengighetene for tørr argon og oksygen er plottet sammen i Figur 7. 19. Her ses tydelig at både argon og oksygen har relativt høy og sammenliknbar aktiveringsenergi ved høyere temperaturer. Ved lavere temperaturer er aktiveringsenergien uendret i oksygen, mens den blir langt lavere i argon. Verdiene er oppgitt i Tabell 7.3. Årsaken til denne endringen kan avhenge av hvilken defektsituasjon i materialet, og av om endringen i ledningsevne hovedsakelig skyldes konsentrasjons- eller mobilitetsendring.



Figur 7. 19 – Sammenlikning av temperaturavhengigheter for tørr argon og oksygen. Tørr argon har stor usikkerhet når det gjelder pO_2 , men ettersom det var usikkerhet i mekanismene bak de lave våte ledningsevnene, så ble de tørre avhengighetene antatt som sikrere.

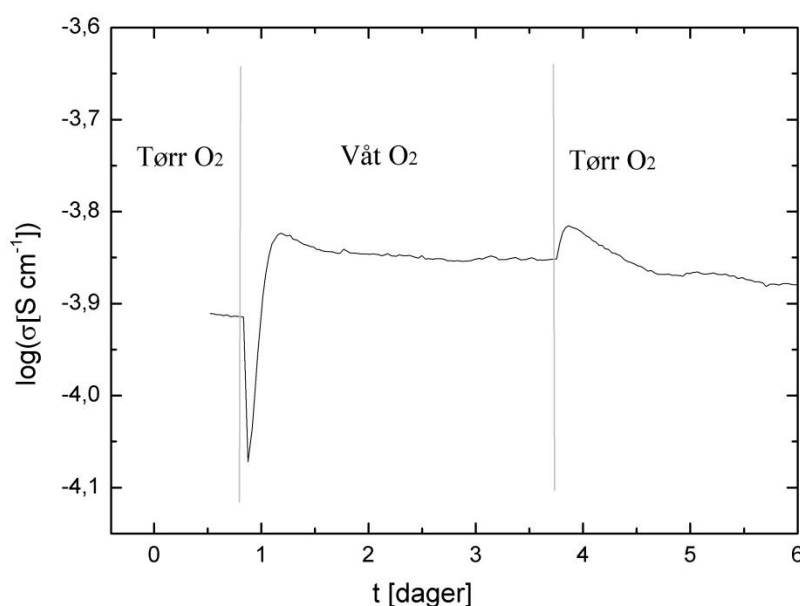
Tabell 7. 3 - Aktivierungsenergies for ledningsevne ved ulike betingelser, gitt at ledningsevnen domineres av små polaroner.

	E_a Våt Ar [eV]	E_a Tørr Ar [eV]	E_a Våt/tørr O_2 [eV]
Lav T	0,60	0,54	1,23
Høy T	0,90	0,86	1,23

7.2.2 HP1: Effekt av våt og tørr gass

Det var problemer med oppnåelse av likevekt etter bytte fra våt til tørr gass, en fullstendig pH_2O -avhengighet er derfor ikke inkludert i oppgaven, kun skift fra vått til tørt, som vist på Figur 7. 20. Figuren inkluderer kun ett skift hver vei, men endringen var reproducerbar, og forekom også i mindre skala ved lavere pH_2O -endringer. Ved bytte fra tørr til våt oksygen ved 400 °C minket ledningsevnen straks etter byttet, før den steg til en verdi over det opprinnelige. Totalt var dette en treg prosess som tok bortimot 24 timer. Dersom prøven er protonledende, må dette være en aktivert mekanisme med flere trinn, som starter med noe som midlertidig senker ledningsevnen. Ettersom denne prosessen tar lang tid, vil temperaturavhengighetene ikke nødvendigvis ha oppnådd likevekt ved hver temperatur ved en avkjøling på 12 °C per

time. Det vil altså være mulig at materialet blir hydratisert eller på annen måte reagerer med vanndampen, selv om det på temperaturavhengighetene ser ut til å være uendret eller minket ledningsevne. Et tegn på dette er at den temperaturavhengige ledningsevnen i våt oksygen ser identisk ut med den tørre ved 400 °C, mens den ved likevekt gir høyere ledningsevne. Dette tilsvarer likevel ikke en høy hydratisering, men $p\text{H}_2\text{O}$ -avhengigheten virker totalt å tilsvare 1/10. Den svake økningen trenger naturligvis ikke å stamme fra protoner, men kan skyldes en annen endring i struktur eller defektsituasjon induisert av den fuktige gassen.

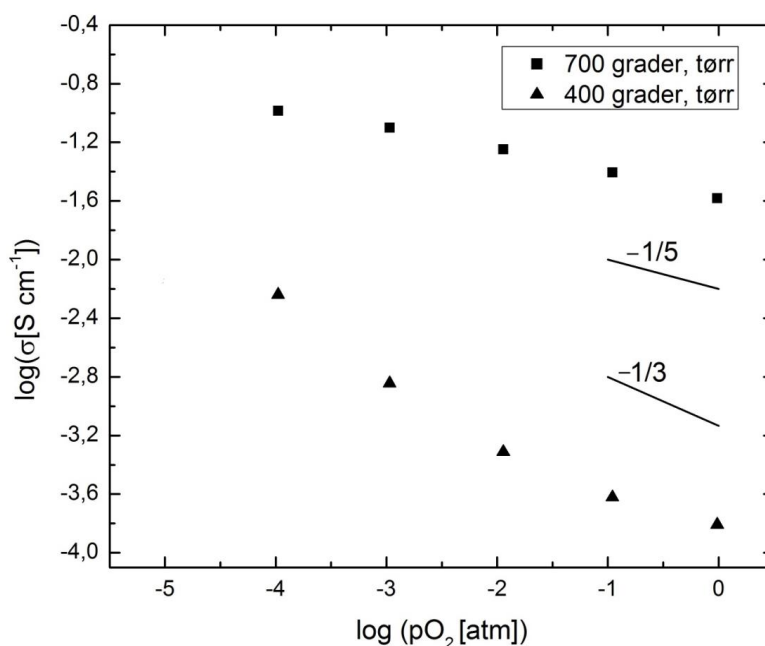


Figur 7. 20 – Effekt av skifte mellom tørr og våt oksygen for HP1. Effekten var reproducerbar, og ga svært trege likevekter.

7.2.3 HP1: Ledningsevнемålinger som funksjon av $p\text{O}_2$

Ledningsevнемålinger ble utført som funksjon av $p\text{O}_2$ ved 400 °C og 700 °C ved tørre betingelser, som vist på Figur 7. 21. Det ble alltid sikret at likevekt var oppnådd mellom hvert punkt. De presenterte avhengighetene er ved gradvis endring fra oksygenatmosfære til argon, men skiftet tilbake til oksygen ga tilsvarende avhengighet, så endringen skal være reversibel. Det ble også målt i ren argon, der $\log p\text{O}_2$ er -5, men ettersom det eksakte oksygeninnholdet er usikkert i tørr argon, ble dette ikke inkludert i figuren. Fra temperaturavhengighetene var det en betydelig større forskjell mellom ledningsevnen i argon og oksygen ved lavere temperaturer enn ved høye. Dette stemmer med det som vises i $p\text{O}_2$ -avhengighetene, der stigningstallet er så bratt som $-\frac{1}{3}$ ved 400 °C, mens det er nærmere $-\frac{1}{5}$ ved 700 °C. Dette kan tyde på ulike defektsituasjoner ved de to temperaturene. Hvis dette er årsaken må

defektsituasjonen ved de lave temperaturene skyldes annet enn rene oksygenvakanser kompensert av elektroner, da dette maksimalt kan gi $-\frac{1}{6}$ for fullt ioniserte og $-\frac{1}{4}$ for enkelt ladede oksygenvakanser. Fra temperaturavhengighetene var det tydelig at ledningsevnen begynte å bli usikker i oksygen ved logaritmiske ledningsevner ned mot -4, dette kunne påvirket pO_2 -avhengighetene. Dette ser ikke ut til å kunne være årsaken i dette tilfellet, ettersom punktene nær argon viser nærmest brattere stigningstall enn i de mest oksiderende omgivelsene.

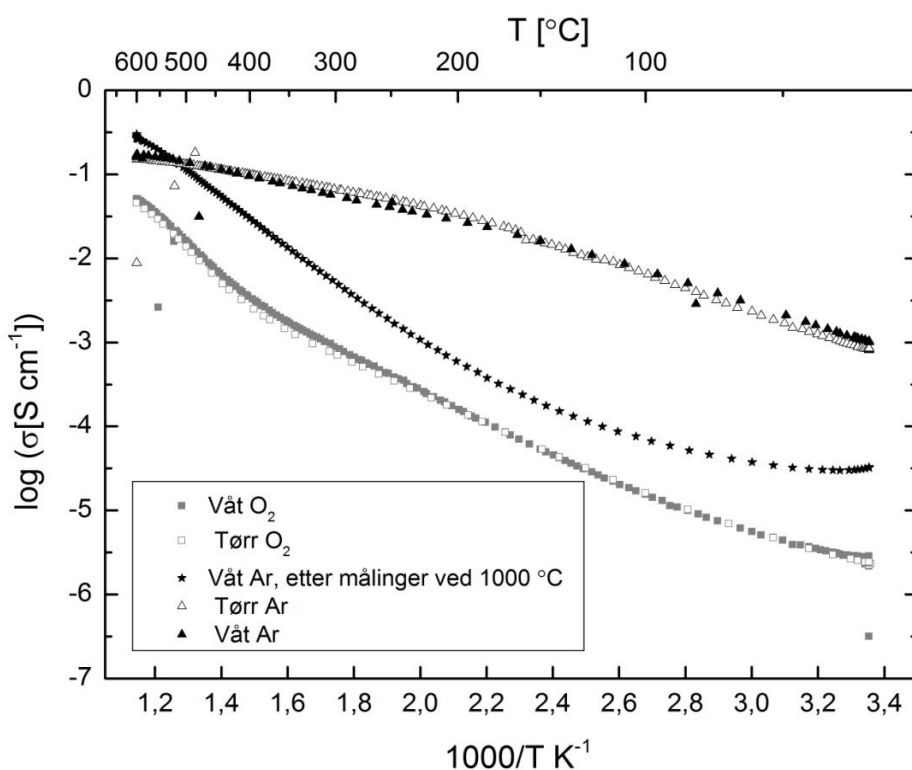


Figur 7. 21 – pO_2 -avhengighet for HP1 ved tørre betingelser ved 400 og 700 °C. Avhengighetene tyder på forskjellig defektsituasjon ved de ulike temperaturene. Avhengigheten ved 400 °C kan ikke forklares ved enkle oksygenvakanser eller protoner, da disse gir langt slakere stigningstall.

7.2.4 SPS1, SPS2 og SPS3: Ledningsevne som funksjon av temperatur

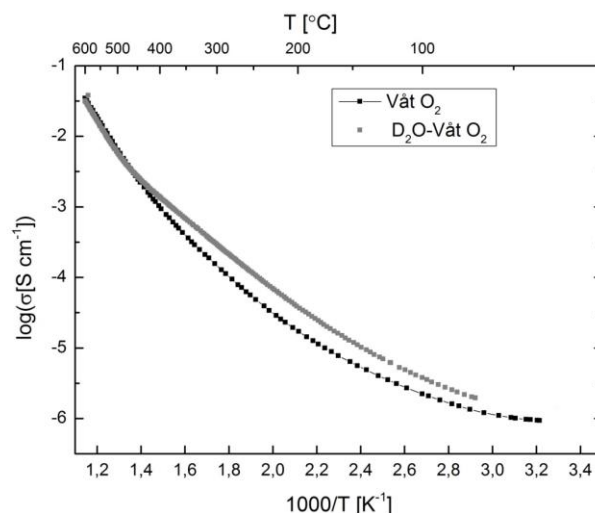
Ledningsevнемålinger som funksjon av temperatur ble også utført på de tre spark plasma sintrede tablettene. Alle ledningsevнемålinger på SPS1, med mye karbonurenheter og mulighet for elektrodereaksjoner, er presentert i Figur 7. 22. Det ble observert en tilsvarende forskjell mellom argon og oksygen som for HP-prøven, med mindre forskjeller ved høye temperaturer. Ledningsevnen i oksygen har aktiveringsenergier på 0,8 og 0,38 eV ved hhv. Temperaturer over og under 400 °C. Ledningsevnen i argon virker derimot å skje med langt lavere aktiveringsenergi, og det så ikke ut til å være noen klar forskjell mellom høye og lave

temperaturer, eller tørr og våt ledningsevne. I tillegg til de fire temperaturavhengighetene ved ulike betingelser, ble målinger også utført i argon etter oppvarming til 1000 °C. Ledningsevnen endret her totalt karakter i forhold til de tidligere målingene, dette kan også sees på Figur 7. 22. Av karakteriseringen etter målingene var det tydelig at prøven hadde reagert med elektrodene. Det antas derfor at dette skjedde for fullt ved 1000 °C, ettersom dette ga tydelige endringer i ledningsevnen. Prøven var målt på i lang tid før dette, det kan tyde på at en såpass tett prøve ikke reagerer nevneverdig med platinaelektroder med flux ved temperaturer under 600 °C, selv om reaksjonen er kraftig ved høyere temperaturer.



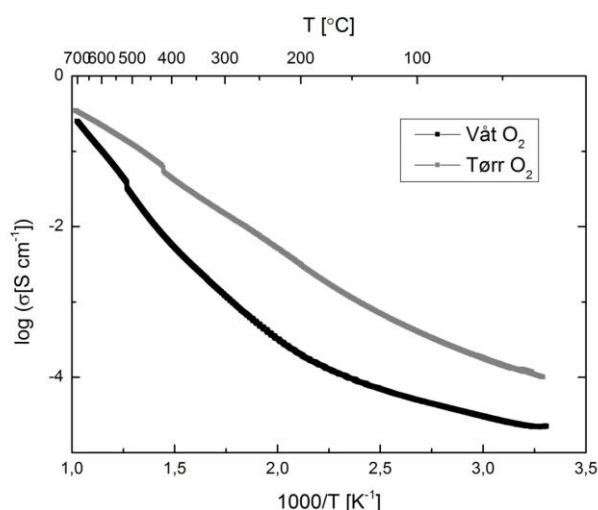
Figur 7. 22 - Målinger på SPS1 i argon og oksygen, samt en ekstra måling etter behandling ved høyere temperaturer. Dette kan trolig skyldes elektrodereaksjoner.

På SPS2, som er identisk til den første prøvebiten, men varmebehandlet lengre og slipt mer for å unngå mye karbonforurensninger, ble det målt temperaturavhengighet i fuktig og D₂O-fuktig oksygen (Figur 7.23). Her kan det sees en tydelig forskjell mellom våt og D₂O-våt gass for lave temperaturer, tilsvarende som mellom våt og tørr argon for HP-prøva. Også her er ledningsevnen lavest for våt gass, omvendt av hva kan forventes for materialer med mulighet for protonledningsevne. Forskjellen mellom de to gassene skjer i eller like under områder der man kan forvente protonledning. Det kan dermed skyldes at systemet ikke er i likevekt.



Figur 7. 23 - Målinger på SPS2 - med elektrodereaksjoner, men med mindre karbonforurensning.

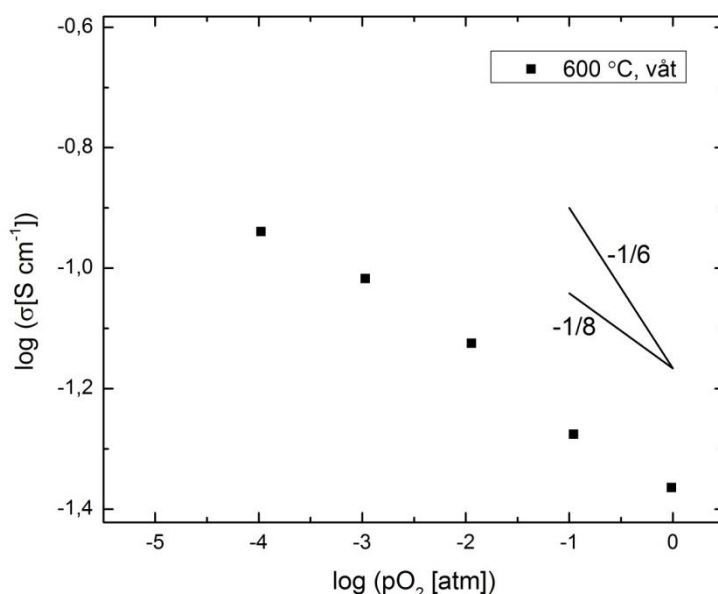
På den siste prøva SPS3, der det var forventet mindre elektrodereaksjoner og karbonurenheter, virket ledningsevnen langt høyere ved temperaturavhengighetene enn for de andre prøvene, og varierte lite, fra -0,5 til -4 på en logaritmisk skala for tørr oksygen (Figur 2.24). Både for HP-prøven og SPS1-2 har den logaritmiske ledningsevnen variert mellom -1,5 og -5,5 i oksygenatmosfære. I dette tilfellet var også ledningsevnene i våt og tørr gass svært ulike selv ved høyere temperaturer, slik det også virket å være for SPS1. SPS2 ble hovedsakelig benyttet for sveip og pO_2 -avhengigheter, og det ble ikke utført temperaturavhengigheter i argon. Ved de to temperaturavhengighetene på SPS3, som ble gjort ved forskjellig tid, skjedde det et hopp ved rundt samme ledningsevne. Dette kan tyde på problemer ved målingene, muligens på grunn av elektroden, ettersom den ble brent ved en lavere temperatur enn ønskelig, for å unngå fordamping og omstrukturering. Det ble også opplevd store fluktuasjoner i ledningsevnen ved alle temperaturer.



Figur 7. 24 - Målinger på SPS3 - uten elektrodereaksjoner og med mindre karbonforurensning, men muligens med dårlige elektrodekontakter, ettersom den ble brent ved kun 850 grader.

7.2.5 SPS2: Ledningsevne som funksjon av pO_2

Ettersom SPS2 virket å ha lite elektrodereaksjoner og mindre karbon, blir pO_2 -avhengigheten fra denne prøven presentert, se figur 7.26. Avhengigheten er utført ved 600 grader, mellom de to pO_2 -avhengighetene på HP-prøven. SPS1 viste også liknende trender i sin pO_2 -avhengighet, som ikke er inkludert her. Temperaturen er over området der aktiveringsenergien endres, en relativ slak pO_2 -avhengighet forventes derfor. Det viser seg at stigningstallet er enda mindre enn ved 700 °C for HP-prøva, og er mellom $-1/7$ og $-1/8$ avhengig av hvilke punkter som vektlegges mest. Det er usikkert om en bratt avhengighet ville syntes ved lavere temperaturer, eller om tetthet, karbonmengde eller elektrodereaksjoner gjør at avhengighetene er helt ulike fra HP-prøven.

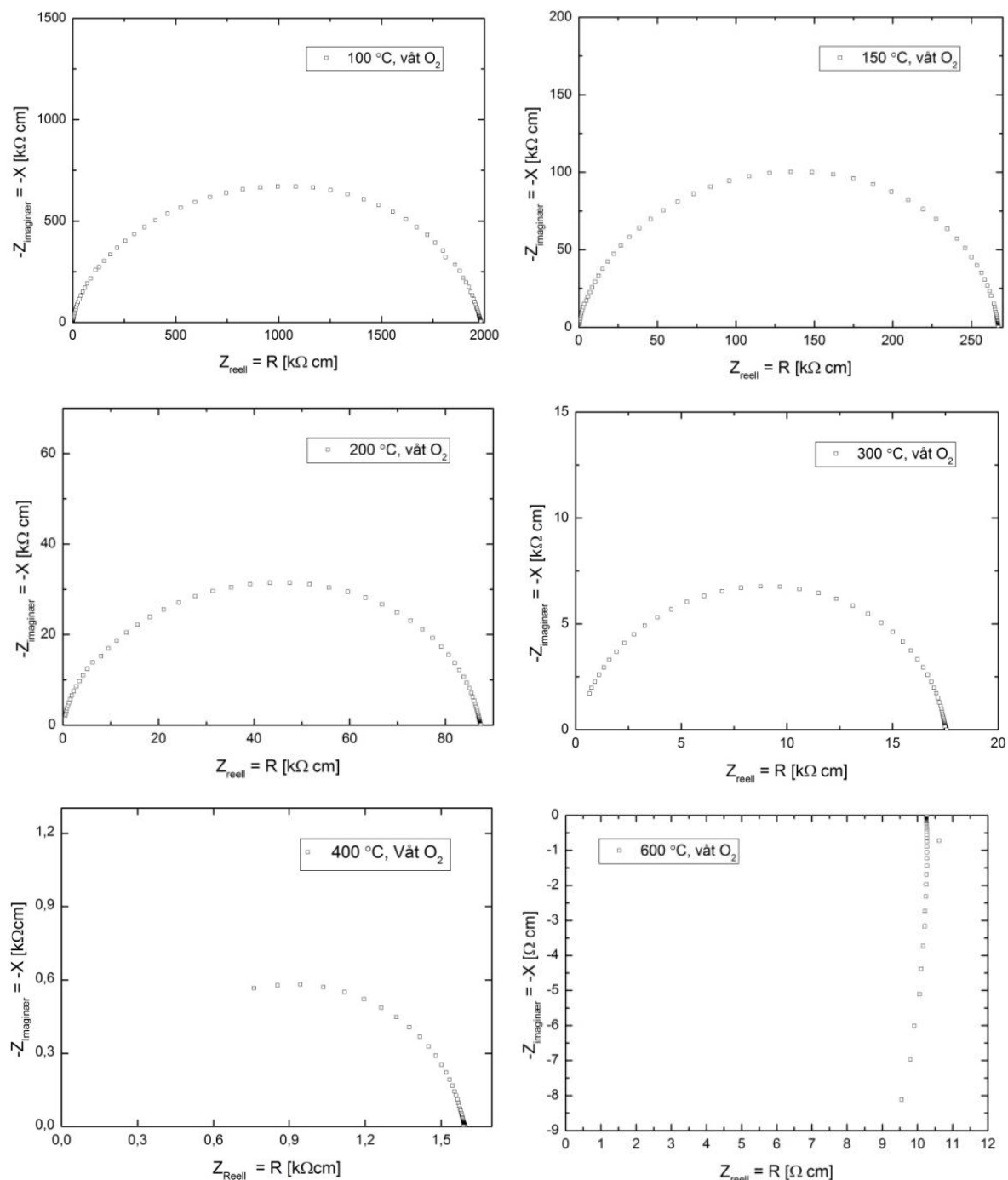


Figur 7. 25 – pO_2 -avhengighet i våt atmosfære, for SPS2. Her er avhengigheten langt slakere, og kan være elektroner kompensert av protoner, men også kompensert av oksygenvakanser, men en annen situasjon nær, som gjør vinkelkoeffisienten lavere.

7.2.6 Dekovoluttering av impedanssveip på SPS2

For SPS2 ble det også utført en rekke sveip ved temperaturer mellom 100 og 600 °C i våt oksygen. Resultatene kan ses på Figur 7. 26. Halvsirklene ser i flere tilfeller langstrakte ut, men de har alle sammen en kapasitans som hovedsakelig tilsvarer bulk, enten det tilpasses for en eller to halvsirkler. Ved 400-300 °C var det kun mulig å tilpasse til en halvsirkel, selv om det kan sees et lite bidrag som kan være korn grensemotstanden. Ved 600 °C ses kun induktans, så sveipet ble ikke dekonvoluttert. 10kHz-punktet, som alle topunkts ledningsevнемålinger ved konstant frekvens ble utført ved, holdt seg ved alle temperaturer

innenfor bulksirkelen. På grunn av dette ble ikke bulkledningsevnen regnet ut fra de dekonvolutterte verdiene og plottet mot de andre temperaturavhengighetene, da denne antas å være lik totalledningsevnen. De dekonvolutterte verdiene er oppgitt i Tabell 7.4



Figur 7. 26 – Serie med impedanssveip på SPS2 i våt O_2 , fra 100 til 600 °C. Halvsirkelen er langstrakt, så det er vanskelig å bedømme hvorvidt dette er en eller to halvsirkler. Prøvene er derfor dekonvoluttert med både en og to RQ-bidrag i de tilfeller dette var mulig. Alle kapasitansene for den første halvsirkelen tilsvarte bulk. Det ble også fastslått at 10kHz-punktet, der målinger ved konstant frekvens ble utført, befant seg nær toppen ved 200 °C. Ved 400 °C er punktene fortsatt på samme halvsirkel, men kun så vidt.

Tabell 7. 4 - Impedanssveip på SPS2 ved temperaturer mellom 100 og 400 °C. Det var for lavere temperaturer mulig å dekonvoluttere sveipene som to halvsirkler tilsvarende korngrense og bulk, men i alle tilfeller fikk den første halvsirkelen en kapasitans tilsvarende bulk.

T [° C]	400	300	200	150	100
C_{bulk} RQ [F]	$5,76 \times 10^{-12}$	$2,85 \times 10^{-12}$	$1,58 \times 10^{-12}$	$7,49 \times 10^{-12}$	$2,06 \times 10^{-12}$
C_{bulk} RQ –RQ [F]	-	-	$2,9 \times 10^{-12}$	$9,91 \times 10^{-12}$	$2,06 \times 10^{-12}$
C_{bulk} RQ –RQ [F]	-	-	$2,67 \times 10^{-10}$	$5,92 \times 10^{-11}$	$2,78 \times 10^{-11}$

8 Diskusjon

I dette kapittelet vil de overnevnte resultatene diskuteres i detalj. Først gjennomgås mulige defekter i materialet utfra temperatur- og pO_2 -avhengigheter, effekt av fuktig gass, DFT-beregninger og litteratur. På bakgrunn av de dominerende defektene, vil deretter trender i ledningsevne målingene diskuteres, i tillegg til strukturendringene som forekommer etter oksidasjon av prøven. Beregningsresultatene gjennomgås for seg, og det blir diskutert hvorvidt disse stemmer med det eksperimentelle. Mulige årsaker til avvik fra de andre resultatene vil bli gjennomgått. Til slutt beskrives mulige defektmodeller for materialet, dette blir brukt til å gi et forslag til mekanismen bak den elektrokromiske effekten.

8.1 Defekter i WO_3

Utfra litteratur og ledningsevne målinger, hovedsakelig på den hotpressede prøven HP1, vil mulige defekter i materialet bli gjennomgått. Dette er målingene som trolig gjenspeiler materialet best, ettersom dette er firepunktsmålinger uten mulighet for elektrodereaksjoner på prøven med lavest karboninnhold. En sammenlikning med de resterende, mer usikre målingene, og mulige årsak til avvik, blir diskutert i en senere seksjon.

8.1.1 Adskilte oksygenvakanser

Som beskrevet i Kapittel 3 ble oksygenvakanser i tidligere studier antatt å være svært viktige for materialets egenskaper. WO_3 gjennomgår store endringer ved endret atmosfære mellom oksiderende og reduserende betingelser, både når det kommer til ledningsevne og fargeendringer. Av den grunn er flere modeller for elektrokromisme i materialet basert på dannelse av oksygenvakanser. Ifølge studier med DFT-beregninger skal det være svært gunstige å danne oksygenvakanser i materialet, antagelsen er imidlertid oftest basert på GGA-beregninger, med de begrensninger som følger, eller på isolerte vakanser. De eksperimentelle målingene som i denne oppgaven er foretatt på HP-prøven, viser at pO_2 -avhengigheten er for bratt til å kunne forklares med slike adskilte oksygenvakanser ved lavere temperaturer, uansett om disse er ioniserte eller ikke. Ved høyere temperaturer er avhengigheten slakere, og kan dermed forklares utfra enkeltstående vakanser. Det kan altså være at adskilte vakanser eksisterer og muligens kompenserer elektronledningsevnen ved høye temperaturer, når

vakansdannelse er svært gunstig. Ved lavere temperaturer må derimot avhengigheten enten forklares ved sammenslåing av vakanser til defektclustere, eller ved en strukturendring.

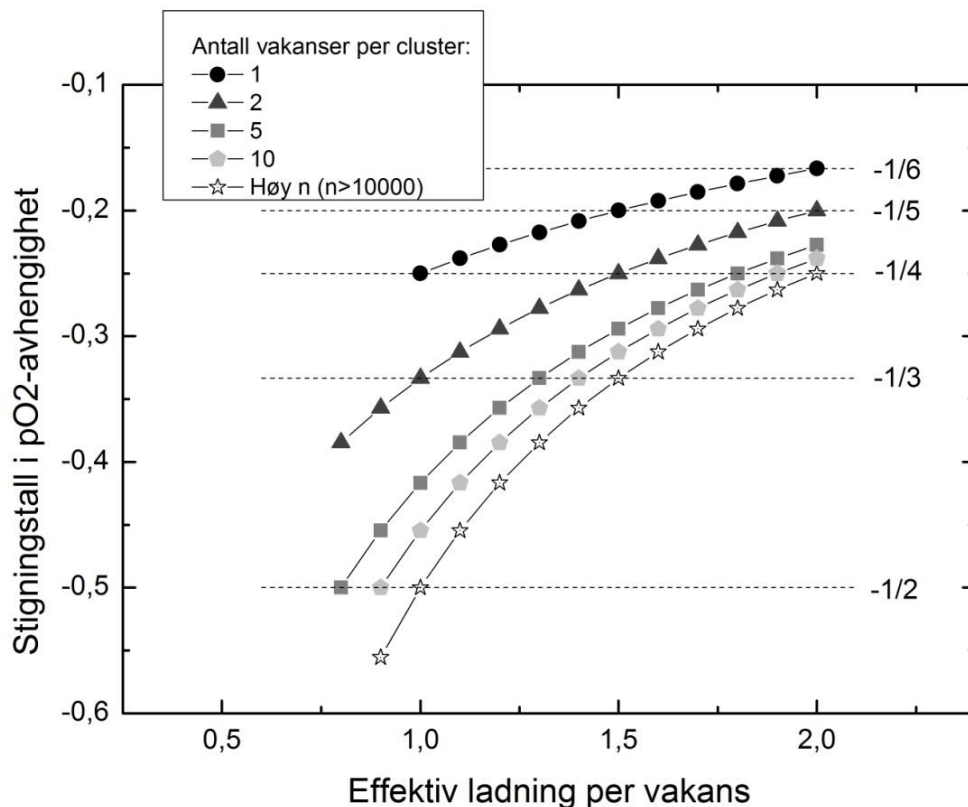
Vakansclustere

Ettersom den målte pO_2 -avhengigheten på $-\frac{1}{3}$ ved 400 °C ikke er mulig for en defektsituasjon med enkeltstående oksygenvakanser kompensert av elektroner, ble muligheten for oksygenvakanser i clustere undersøkt. Dette vil si oksygenvakanser som er sammenkoblet, slik at dannelse og konsentrasjon av disse henger sammen. Denne seksjonen baserer seg på at den dominerende elektronøytraliteten er elektroner kompensert av slike clustere, og at det utelukkende er disse konsentrasjonene som er utslagsgivende for pO_2 -avhengigheten og temperaturavhengigheten. Dette vil være en rimelig antagelse om all endring i ledningsevne skyldes konsentrasjonsendringer, da ingen andre relevante punktdefekter skal kunne gi tilsvarende bratte avhengigheter.

For å få en oversikt over hvilke typer vakansclustere som kan gi de målte pO_2 -avhengighetene, ble det regnet på dannelse av den generelle clusterdefekten $(xV_O)^{q\bullet}$ bestående av x vakanser med en total effektiv ladning q . Ladningen på hver vakans vil da i snitt være $\frac{q}{x}$. Utledningen er helt analog med utledningen for dannelse av enkeltstående oksygenvakanser som presentert Kapittel 2., og gir her en pO_2 -avhengighet som avhenger av q og x . Den fullstendige utledningen er vist i Vedlegg A. Den nedre grenseverdien for q er at q må være større enn én, ettersom det totalt sett må være minst én ladet defekt for å kunne gi endring i elektronkonsentrasjonen (og dermed ledningsevnen) ved endret pO_2 . Den øvre grenseverdien er at $\frac{q}{x}$ ikke kan være større enn to, ettersom effektivt nøytrale vakanser kun har to elektroner hver som kan ioniseres.

Den generelle clusterdefekten ble regnet ut til å ha en pO_2 -avhengighet på $-\frac{x}{2q+2}$. Med dette menes det her at ledningsevnen er proporsjonal med $pO_2^{-\frac{x}{2q+2}}$. Utfra dette, og grenseverdiene over, kan det lages en sammenheng over hvilke kombinasjoner av antall vakanser og ladning i et cluster som kan gi ulike pO_2 -avhengigheter. Denne sammenhengen er plottet i Figur 8.1. for en rekke clusterstørrelser, fra én isolert vakans, opp til et høyt antall vakanser. Stigningstallet hver clusterstørrelse gir er plottet mot effektiv vakansladning per oksygenvakans i clusteret, dette gir en god oversikt over hvordan økt clusterstørrelse gir

brattere stigningstall for vakanser med samme ladning. Ved over 1000 vakanser i et cluster begynner verdiene å konvergere mot $-\frac{x}{2q}$, da $2q$ naturlig nok blir langt større enn 2 her. På Figur 8. 1 er dette stigningstallet regnet ut for tall over 10 000, dette er vist nederst i figuren.



Figur 8. 1 – Sammenheng mellom clusterstørrelse, ladning per vakans og stigningstall i pO_2 -avhengigheten for et oksid der ledningsevnen er dominert av elektroner, kompensert av $(xV_O)^{q*}$. Ved utregning er det ikke gjort noen antagelser om temperatur eller pH_2O .

Fra figuren er det tydelig at store clusterer som er fullt ioniserte har stigningstall som går mot $-\frac{1}{4}$, mens de går mot $-\frac{1}{2}$ dersom hver vakans har et elektron hver, og det dermed kun er en positiv ladning per vakans. Den eksperimentelle logaritmiske pO_2 -avhengigheten på $-\frac{1}{3}$ oppnås for store clusterer ved en mellomting av de to nevnte situasjonene, som gir en ladning på 1,5 per defekt. Dette gir at i snitt annenhver vakans er fullt ionisert, mens resten har et elektron hver. Fra figuren er det også tydelig at stor clusterstørrelse ikke er nødvendig for å ha bratt pO_2 -avhengighet, et stigningstall på $-\frac{1}{3}$ er mulig for alle clusterer bestående av to eller flere vakanser. Clusterer med få vakanser krever lavere ladning per defekt. Avhengigheten kan dermed, avhengig av antall vakanser, oppstå ved mellom 1 og 1,5 effektivt positive ladninger per vakans, slik figuren viser.

Ved 700 °C kunne ikke lenger den bratte pO_2 -avhengigheten på $-\frac{1}{3}$ observeres, i stedet var avhengigheten nå $-\frac{1}{5}$, som er langt slakere. Dette kan være i likevektsområdet mellom vakansklustere og enkeltstående vakanser, slik at avhengigheten totalt blir $-\frac{1}{5}$. Vakansklustere må dannes fra enkle vakanser, som blir mer stabile ved høyere temperaturer, en splittelse av clusteret ved høye temperaturer kan dermed være sannsynlig. En noe mindre sannsynlig situasjon, er at dette også ved lavere temperaturer er vakansklustere, her mer ioniserte slik at de krysser linja for stigningstall $-\frac{1}{5}$. Dette er kun mulig for cluster med to vakanser.

8.1.2 Skjærplan

I seg selv er det tidligere ikke observert tegn på oksygenvakansklustere som sådan i materialet, derimot er skjærplan påvist med elektronmikroskopi, som nevnt i seksjon 3.1.2. Som beskrevet der vil ikke skjærplan hovedsakelig dannes ved overflaten, men vil heller gradvis økes i lengderetning ved at et oksygenatom fjernes fra strukturen. Ved lave understøkiometrier WO_{3-x} , som det vil være i området mellom oksygen og argon, vil strukturelakseringen rundt vakansen mot en skjærplanstruktur føre til at fire oktaedre blir kantdelende, og wolfram i to av disse reduseres til W^{5+} . Dette tilsvarer altså dannelse av en vakans og to elektroner, som deretter vil lokaliseres på W for å kompensere for strukturendringen som erstatter vakansen. De lokaliserte tilstandene, og at dette forskyver likevektsposisjoner for W så defektnivåene kan få endrede energier, er i samsvar med Debs vakansmodell for elektrokromisme, som gjennomgått i Kapittel 3.

Som beskrevet på Figur 3.6, vil en fullt ionisert oksygenvakans måtte dannes for å få fire kantdelende oktaedre. Dette kan også observeres ved utregning av ladningsnøytralitet for hver av de kantdelende oktaedrene. Blokkene er ellers bundet sammen i hjørner langs planet. Ettersom blokkene dannes enkeltvis i lengderetning vil dette elektronkonsentrasjonsmessig tilsvare dannelse av en fullt ionisert vakans. Denne situasjonen vil gi en langt slakere avhengighet. Selv hvis det er mulig å tenke på et helt skjærplan som et fullt ionisert oksygenvakanscluster, er det likevel ikke mulig å få brattere stigningstall enn $-\frac{1}{4}$. Dette ses tydelig på Figur 8.1. Et fullt ionisert oksygenvakanscluster, som bidrar med to elektroner per vakans, vil ikke kunne bidra til større avhengighet enn $-\frac{1}{4}$ uavhengig av antall vakanser i clusteret, eller i dette tilfellet antall blokker i skjærplanet. Dette er mulig dersom vakansene er

ioniserte, men dette vil gjøre skjærplanene ugunstige, ettersom det er de ekstra elektronene som dannes fra ioniseringen som kan lokaliseres på wolfram, og som kompenserer for skjærplanstrukturen. Skjærplandannelse kan her derfor ikke være den dominerende defekten som kompenserer elektronledningsevnen ved lavere temperaturer.

Det er tidligere observert ved elektronmikroskopi at ufullførte skjærplan vil finnes spredt i strukturen ved lav understøkiometri. Istedenfor å tenke på dette som et defektcluster kan det derfor være hensiktsmessig å tenke på det som en sekundærfase, som bare er vesentlig for ledningsevnen og defektsituasjonen hvis konsentrasjonen er svært høy, eller hvis disse er langt mer ledende. I atmosfærer som varierer mellom oksygen og argon bør høy konsentrasjon ikke være noe problem. Konsentrasjonen av redusert wolfram bør også være høy rundt disse, for å opprettholde kantdelingen av oktaedrene, slik at fri ledningsevne heller vil skje i bånd i den resterende strukturen.

Mest sannsynlig vil skjærplan kun dannes ved noe høyere temperaturer. For å bygge videre på et skjærplan må en oksygenvakans segregere mot denne, dersom vakansklustere bestående av to vakanser er svært stabile, og disse må splittes for å bidra til skjærplandannelse, så vil dette trolig ikke skje i stor grad. Ved høyere temperaturer, når fullt ioniserte enkeltstående vakanser er mer stabile, vil det være lettere å danne skjærplan. Det er riktignok, som nevnt i Kapittel 3, påvist skjærplan så lavt som ved 350 °C grader i tynnfilmer, men i filmer er avstandene svært korte, og mulighet for ordning bør da være større. Det kan dermed virke sannsynlig at oksygenvakansklustere ikke omdannes til ordnede skjærplan i en tablett ved 400 °C.

8.1.3 Protoner

Det er i denne studien, og i tidligere arbeider, funnet tvetydige tegn på om protonledningsevne kan dominere eller i det hele tatt eksistere i betydelig mengde i WO_3 . I denne studien er det eksperimentelt observert økt totalledningsevne ved likevekt etter bytte fra tørr til våt O_2 ved 400 °C. Dette kan skyldes protonledningsevne. Imidlertid sank ledningsevnen betydelig før den steg igjen, i en relativt treg prosess. Dette tyder på en hydratiseringsreaksjon med flere trinn. En slik flertrinnsprosess ved hydratisering er ikke forventet ved protonering av oksygenvakanser i n-ledere.

Både protoner og oksygenvakanser er positivt ladet, og kan kompensere den høye elektronledningsevnen. Ved hydratisering av en vakans vil to protoner dannes, noe som

opprettholder elektronledningsevnen, og i tillegg kan gi protonledning. Dette skal gi økt total ledningsevne, noe som stemmer med den observerte likevekten, men det forklarer ikke reaksjonen som minker ledningsevnen først. Den totale hydratiseringsprosessen bør derfor starte med opptak av elektroner, ettersom dette vil redusere ledningsevnen, og følges opp av en prosess som fører til protonledningsevne. Med mindre protonledningsevnen er svært høy bør imidlertid elektroner dannes igjen som et trinn i den siste prosessen, ettersom ledningsevnen etter hydratisering ender opp høyere enn den opprinnelig var. Dette kan skje på forskjellige måter, avhengig av ved hvilke betingelser effekten er størst, ytterligere studier av hydratiseringen er her nødvendig.

Ved temperaturavhengigheter i oksygen var ledningsevnen helt lik ved tørr og våt atmosfære selv rundt 400 °C, ved temperaturavhengigheter i argon var det derimot en stor forskjell, ledningsevnen var langt lavere i våt. Dersom hydratiseringsreaksjonen skjer over to trinn som nevnt over, vil årsaken til den tilsynelatende like eller lavere ledningsevnen i våt gass være at reaksjonen ikke rekker å nå likevekt. Dette samsvarer med at likevektstiden ved skifte fra tørr til våt gass er på flere dager. Med en nedkjølingsrate på 12 °C per time vil materialet ikke nå hydratiseringslikevekt under nedkjølingen. Det første trinnet i reaksjonen skjer trolig i større grad i argon, ettersom det kun var her den lavere ledningsevnen syntes på temperaturavhengigheten for prøven. Økningen i ledningsevne fra våt til tørr i oksygenatmosfære er lav, men betydelig, ledningsevnen avhenger her av $\text{pH}_2\text{O}^{\frac{1}{10}}$.

Ettersom tilførsel av ioner, som kan være H^+ , er nødvendig for elektrokromisk effekt, vil elektrokromismen i seg selv kunne være et tegn på protonledningsevne. At materialet viser de samme optiske endringene dersom ionene er Na^+ eller Li^+ gjør dette derimot til en mer usikker slutning, da det virker mer sannsynlig at de kun bidrar til en ladningskompensering eller strukturstabilisering som interstitielle defekter. Fra målingen over virker det likevel tydelig at det skjer en reaksjon ved hydratisering, men denne er kanskje ikke i seg selv vesentlig for de optiske endringene.

8.1.4 Andre defekter

Det er også mulig med enkelte andre defekter i materialet. Ved DFT-beregninger virker det som oksygeninterstitielle relaxerer mot et annet oksygen i form av en peroksiddefekt. Dette er beregnet med GGA som gir enkelte begrensninger i forhold til båndgap og lokalisering,

men det kan stemme at slike pentagonale bipyramidale polyedre kan dannes, da denne koordinasjonen er vist fra strukturdata å være gunstig ved svært lav pO_2 . Det vil likevel trolig ikke være gunstig ved høye pO_2 . Fra DFT virker det som defekten ikke kan eksistere i annet enn nøytrale ladningsformer. Dette kan skyldes svakhetene ved GGA, men dersom dette stemmer vil defekten ikke ha innvirkning på elektronøytraliteten. På grunn av dette, og usikkerhet rundt defektens relevans i materialet, vil den foreløpig ikke bli tillagt mer vekt. Defekten bør derimot studeres ytterligere med hybridfunksjonaler.

Wolfamvakanser og interstitielle er ikke vist spesielt stabile med DFT, tross de ledige A-kationplassene i strukturen. Det vil trolig bli for tett mellom wolframatomene til at wolframinterstitielle kan anses som en relevant defekt. Wolframvakanser vil fort bli ustabile ved økende temperaturer, da dannelse av ioniserte vakanser krever høyt opptak av elektroner.

8.2 Ledningsevнемålinger

Som diskutert i seksjonen om oksygenvakansklustere viser ledningsevnen ulik pO_2 -avhengighet ved ulike temperaturer. Dette ble kun sett ved HP-prøven, men det var kun for denne det ble utført pO_2 -avhengigheter under 600 °C. Fra temperaturavhengighetene for SPS-prøvene ser det også ut til at en eventuell endring i ledningsevнемekanismen fra høytemperaturområdet skjer under denne temperaturen. I denne seksjonen blir de resterende ledningsevneresultatene diskutert, med fokus på mulige årsaker til de observerte resultatene.

8.2.1 Temperaturavhengigheter i tørr argon

I argon har ledningsevnen til HP-prøven en relativ høy aktiveringsenergi på bortimot 0,9 eV ved høye temperaturer. Ved omkring 550 °C synker denne til 0,6 eV. Stabiliteten til oksygenvakanser ved endret temperatur kan forklare den lavere aktiveringsenergien ved høyere temperaturer. Når temperaturen senkes vil oksygenvakanser bli mindre stabile, materialet vil dermed forsøke å oppta oksygen. Dersom det er relativt stor andel vakanser i materialet, slik at disse ikke fylles fullstendig, vil dette kunne skje i hele temperaturintervallet i oksiderende atmosfære. I argon er det derimot begrenset tilgang på oksygen, ved et tidspunkt vil ikke prøven lenger kunne ta opp mer. Dersom vakanskonsentrasjonen, og dermed også elektronkonsentrasjonen, på denne måten blir låst til en langt høyere verdi enn temperaturen skulle tilsi, vil det ikke lenger skje noen aktivert dannelsesprosess av oksygen fra gass og

vakanser, og ledningsevnen vil synke saktere. Aktiveringsenergien reflekterer mobiliteten, da ingen flere defekter annihileres. Dette stemmer også med at det kun er én aktiveringsenergi i oksygenatmosfærene, men det er avhengig av at ledningsevnen skjer ved en aktivert hoppeprosess, via små polaroner, ellers vil aktiveringsenergien kun reflektere defektdannelse.

Temperaturavhengighetene kan altså forklares utfra at prøven har mangel på oksygen å oppta, men dette kan i seg selv ikke forklare pO_2 -avhengighetene på $-\frac{1}{3}$ som kun oppstår i lavtemperaturområdet. Målingene er utført ved konstant temperatur, og blir dermed ikke påvirket av stabilitetsendringen på samme måte. Ettersom oksygenvakansklustre ga en god forklaring på pO_2 -effekten ved lave temperaturer, vil temperaturavhengighetene også bli forsøkt forklart utfra disse.

Utgangspunktet for den følgende forklaringen er fortsatt at oksygenvakansene ved lavere temperaturer blir svært ustabile. I stedet for at konsentrasjonen låses, antas det at enkeltstående vakanser kan omdannes til vakansklustre. Ved omdanning av to vakanser til et delvis ionisert cluster som passer med den eksperimentelle avhengigheten, blir det både færre isolerte vakanser og færre elektroner, dette vil altså kunne være en svært gunstig reaksjon ved lavere temperaturer:



I oksygen vil også denne reaksjonen kunne skje. Ettersom vakanser blir mindre stabile ved lavere temperaturer, vil materialet under temperaturavhengighetene trolig heller ta opp oksygen. Ved isoterme målinger skjer ikke denne effekten i samme grad, og materialet vil heller danne klustre ved likevekt.

En alternativ forklaring er at slike vakansklustre er stabile ved alle temperaturer. Ved lave temperaturer vil oksygenvakansene da kunne ha delvis lokaliserte elektroner, og eksistere som $(2V_O)^{\bullet\bullet}$. Som nevnt over passer dette med pO_2 -avhengigheten på $-\frac{1}{3}$. Ved høyere temperaturer ioniseres defekten, dersom vakansene forblir i clusteret dannes $(2V_O)^{\bullet\bullet\bullet}$, dette vil gi det eksperimentelt observerte stigningstallet på $-\frac{1}{5}$. Det er likevel mer sannsynlig at ledningsevnen ved høyer temperaturer er dominert av elektroner kompensert av isolerte vakanser, eventuelt i tillegg til $(2V_O)^{\bullet\bullet}$ -klustre eller skjærplan, ettersom vakansdannelse er mer stabilt ved høyere temperaturer.

8.2.2 Endringer i prøven ved vannopptak

Under diskusjonen om protoner i materialet, ble det foreslått at endringen i ledningsevnen ved overgang mellom tørr og våt atmosfære skyldes en reaksjon eller strukturell endring ved treg likevekt. Som nevnt i forrige seksjon, vil oksygenvakanser bli mindre stabile ved lavere temperaturer. Dette kan føre til at materialet, grunnet mangel på oksygen å ta opp i argon, etter hvert henter oksygen fra vannet. Dette vil kunne forklare hvorfor denne forskjellen ikke ses i oksygenatmosfære for HP-prøven. Dette klarer imidlertid ikke å forklare hvorfor det blir en betydelig forskjell mellom ledningsevnen i tørr og våt oksygen over tid, dersom denne effekten kun skal skyldes oksygenopptak i argon. Det er også en stor forskjell mellom ledningsevnen for tørr og våt oksygen ved lavere temperaturer i de mer usikre SPS-prøvene, så dette kan tyde på at endringen faktisk skyldes treg likevekt, slik at endringen fra tørr til våt gass skyldes en totrinnsprosess, og at den lavere ledningsevnen i våt argon kun gjenspeiler den første av disse prosessene, som nevnt i seksjon 8.1.4.

8.2.3 Forskjell mellom SPS-prøvene og HP-prøven

SPS2 viser ved høyere temperaturer en lavere pO_2 -avhengighet enn HP-prøven, ned mot $-\frac{1}{8}$. Tilsvarende ble også observert for SPS1. Den slakke avhengigheten kan skyldes en mellomting av flere situasjoner, det er vanskelig å bestemme om dette skyldes karboninnholdet, muligens som en dopant, begynnende reaksjoner med elektroden, eller om dette kun er effekter av den høyere tettheten. Ledningsevnen er her ved 600 °C noe høyere i oksygen enn for HP-prøven ved 700 °C. Dette kan tyde på at den slakkere avhengigheten kan skje grunnet en effekt som øker ledningsevnen, som høyere tetthet eller bidrag fra urenheter. SEM-bilder har indikert at karbon er lokalisert i korngrensene, som også stemmer med impedansspektroskopi på SPS2 som gir høyere motstand for bulk enn korngrense. Dette stemmer derimot dårlig overens med tidligere utført impedansspektroskopi på bulk, der det ikke ble observert bidrag fra bulk, grunnet høy ledningsevne. Dette kan påvirke ledningsevnen, særlig hvis andre defekter i korngrensene vanligvis også påvirker bulkledningsevnen. Firepunktsmålinger bør utføres på SPS-prøver med ulikt innhold av karbon, for å se om dette vil ha noen effekt på pO_2 -avhengigheten. Det bør også undersøkes om stigningstallet i pO_2 -avhengigheten endres ved lavere temperaturer.

For SPS1 ble to ulike aktiveringsenergier, og dermed to ulike temperaturintervaller, observert også i ren oksygenatmosfære. Dette kan være effekter fra begynnende elektrodereaksjoner, men dette virker lite sannsynlig å ha slik stor effekt, da materialet endret ledningsevnen drastisk etter målinger ved 1000 °C. Før dette var det utført målinger over lang tid ved 600 °C, og det virket ikke som prøven hadde reagert vesentlig med elektroden før dette. Forskjeller skyldes mer sannsynlig forskjeller i karboninnhold og tetthet. Elektrodene ble også brent ved 850 °C uten at reaksjoner var synlig, mens hele prøven så nedsmeltet ut etter målinger, som beskrevet i seksjon 7.1. Dette kan derfor med større sannsynlighet skyldes en faktisk endring i defektstruktur mellom SPS-prøvene og HP-prøven, om dette skyldes karboninnholdet eller andre endringer er vanskelig å fastslå uten ytterligere målinger.

For SPS1 ble det ikke målt stor forskjell mellom tørr og våt gass i temperaturavhengighetene. For SPS2 ble det derimot målt i D₂O og H₂O, og her er ledningsevnen langt høyere i D₂O. Dette tyder også på at forskjellen mellom våt og tørr gass skyldes en treg reaksjon ved vann som først senker ledningsevnen, ettersom det ellers er vanskelig å forklare den høyere D₂O-ledningsevnen ved andre mekanismer.

Målingene som ble utført i våt og tørr oksygen på SPS3 ga høyere ledning enn de andre prøvene hadde vist i oksygen, og viste en langt høyere forskjell mellom tørr og våt oksygen enn det var observert for de andre prøvene, der forskjellen var minimal både for HP1 og SPS1. Det skal ikke være elektrodereaksjoner i SPS3, men elektroden var brent ved lavere temperatur enn ønskelig for Pt-maling, så det kunne forventes dårlig kontakt. Det ble også observert fluktuasjoner i ledningsevnen. Resultatene fra denne prøven blir derfor ikke vektlagt.

8.3 Strukturendringer ved oksidasjon av redusert fase

En sammenlikning av SEM-bilder og XRD-mønstre for HP-prøven viser en overgang mellom redusert og oksidert fase, som skjer via ikke-krystallinske faser. Like etter sintring hadde HP-prøven W₁₈O₄₉-struktur, som er en av fasene med pentagonale kolonner. Ved oksidasjon skjer en strukturendring brått, uten at kornstrukturen endres. Antageligvis skyldes dette dannelse av oksygeninterstitielle i den mer åpne strukturen, slik at materialet får en støkiometri nærmere WO₃. Dette gir tydelig en amorf struktur. Ved oppvarming kan strukturen gradvis omdannes

til WO_3 , noe som virker å være en treg prosess som krever omforming av hele kornstrukturen. Denne omfattende strukturendringen vil muligens også skje ved gradvis reduksjon av materialet, særlig i mer reduserende betingelser.

8.4 DFT-beregninger

DFT-beregninger med GGA gir svært stabile protoner, som overgår oksygenvakanser i konsentrasjon ved alle temperaturer og betingelser som ble testet. Dette ser ikke ut til å stemme overens med eksperimentelle resultater, årsaker til dette vil bli drøftet. Det er også blitt gjort beregninger på protoner og vakanser med hybridfunksjonaler, resultatene her vil bli diskutert.

8.4.1 Usikkerheter ved DFT-beregninger med GGA og GGA+U på WO_3

GGA-beregninger har flere svakheter som kan gi avvik fra eksperimentelle målinger. Underestimeringen av båndgapet er en vesentlig faktor. Det er mulig å tilpasse båndgapet, men enkle måter å gjøre dette på har vist seg å gi ukorrekte verdier for defektnivået, som beskrevet i seksjon 5.2.3. Båndgapet har derfor ikke blitt korrigert. Fra litteraturen er det blitt hentydet at materialet kan ha ledningsevne i form av små polaroner, og at oksygenvakanser kan danne skjærplan med kantdelende oktaedre. Dette blir vanskelig å representere om ikke W kan reduseres. GGA er kjent for problemer med lokaliserte tilstander, særlig ved reduksjon av innskuddsmetaller, ettersom det ikke gir en god beskrivelse av Coloumbrepulsjon. Derfor ble det forsøkt å benytte GGA+U, der det legges på et U -ledd for å korrigere for dette. Ettersom det tidligere ikke er blitt funnet noen verdi for U som passer til eksperimentelle verdier, ble det her forsøkt å finne en U -verdi som vil gi lokaliserte tilstander ved tilførsel av et elektron. Dette ble ikke funnet. Tilstandene var nærmest lokalisert ved $U=4,3$ eV, men her ble båndgapet estimert til 1,45 eV, 0,45 eV lavere enn for ren GGA. Høyere U -verdier ga ufysiske strukturelaksringer. HSE gir langt mer korrekte verdier her, med et båndgap på 2,8 eV, og ekstra elektroner virket lokalisert i en polarontilstand. Ved nærmere undersøkelse viser det seg at elektronet okkuperer en W -hybridtilstand dannet fra orbitaler spredt over hele cellen, muligens som et stort polaron. Med GGA var elektronet spredt over flere hybridiserte bånd.

8.4.2 Strukturrelaksering av den perfekte strukturen med HSE

Den perfekte strukturen relakserer annerledes med hybridfunksjonaler enn med GGA, slik resultatene viser. Der GGA-strukturen endres lite i forhold til det eksperimentelle utgangspunktet, blir strukturen mindre forvridt med HSE, og ser mer ut som en mellomting mellom monoklin og ortorombisk struktur, selv om gitteret fortsatt er monoklint. Det er likevel fortsatt ulike bindingslengder mellom W og O i de ulike retningene, også i HSE-strukturen. Ettersom strukturen det er målt på i oppgaven trolig er ortorombisk, og forskjellen mellom disse strukturene er svært liten, så vil nok strukturrelakseringen ikke gi noen sterk innvirkning på resultatene, selv om det ikke tilsvarer de eksperimentelle lavtemperaturfasene. Ved beregninger på 112-cellen ble den mer isotrope strukturen igjen ustabil grunnet asymmetrien til cella, og fikk tilbake den monokline polyederrotasjonen. Altså er det kun hydratiseringsberegningen som er beregnet for en annen struktur enn den rent den monokline.

8.4.3 Defektberegninger med HSE

Det ble regnet ut en liten positiv hydratiseringsentalpi med HSE. Dette kan ikke sammenliknes med GGA-resultatene direkte, da konsentrasjonen er svært høy her. Likevel virker det sannsynlig at dette er nærmere den reelle hydratiseringsentalpien, ettersom oksygenvakanser antagelig dominerer materialet i form av et cluster, og bør være stabilt. Dersom den reelle hydratiseringen skjer ved hydratisering av cluster eller skjærplan, vil ikke hydratisering av oksygenvakanser kunne brukes som en modell, slik at de utregnede entalpiene ikke blir helt korrekte.

For oksygenvakansene var det ikke som tegn til clusterdannelse, da nære posisjoner ikke ble preferert, energien var lik for begge posisjonene, som riktignok er relativt nære for en 112-celle. Derimot virker det som ledningsevne mekanismene blir svært påvirket av vakanser i materialet. Den perfekte cella ser ut til å ha en ledningsevne som skjer via et hybridisert d-orbital fra alle W-atomene, ved dannelse av oksygenvakanser i separate retninger vil ledningsevnen hovedsakelig skje via orbitaler i denne retningen. Dette er en noe mer lokalisert tilstand enn for den perfekte strukturen, og det kan virke som mer spesifikke lokaliserte tilstander, i form av små polaroner, vil kunne dannes ved enten flere vakanser, skjærplan, eller ved vakanskonfigurasjoner. Ved en ideell støkiometrisk struktur virker

derimot ikke små polarondannelse gunstig, og heller ikke ved lave vakanskonsentrasjoner. Det kan derimot være at ledningsevnen skjer i form av store polaroner her, ettersom det virket som ledningsorbitalene ble svært påvirket av vakansposisjonene.

8.5 Defektmodell for WO₃

Fra de overnevnte egenskapene virker det tydelig at oksygenvakansklustere, eventuelt i tillegg til skjærplan, dominerer ledningsevnen ved ulike temperaturer, kompensert av elektroner. Resultater tyder også på at protoner også er en relevant defekt, selv om konsentrasjonen vil være langt lavere, og den ikke virker å dominere elektronøytraliteten. Den fullstendige elektronøytraliteten av de relevante defektene vil da bli

$$n = \sum_{x,q} q[(xV_O)^{q\bullet}] + [OH_O^\bullet] \quad 8.1$$

der skjærplan også regnes som et mulig oksygenvakanscluster. Ved lavere temperaturer vil en elektronøytralitet mellom doble vakansklustere og elektroner kunne dominere:

$$n = 2[(2v_O)^{\bullet\bullet}], \quad 8.2$$

mens det ved høyere temperaturer vil kunne være en mellomting mellom flere situasjoner, for eksempel mellom den overnevnte situasjonen og isolerte oksygenvakanser,

$$n = 2[v_O^{\bullet\bullet}] + 2[(2v_O)^{\bullet\bullet}]. \quad 8.3$$

Den slakere avhengigheten kan også skyldes ionisert clustere, eller en likevekt med dannelse av skjærplan.

Det er ikke nok eksperimentelt grunnlag i oppgaven til å konkludere i hvorvidt materialet har protonledningsevne, eller om det i stedet skjer andre reaksjoner ved forsøk på hydratisering. Det virker uansett tydelig at materialet reagerer med vann i en svært treg prosess med flere steg, som har ulik innvirkning på ledningsevnen. For å kunne foreslå en god mekanisme for dette bør hydratisering undersøkes nøyere i materialet ved flere temperaturer, og i både argon og oksygen. I hvilke atmosfærer effekten er størst vil kunne gi en pekepinn på om dette er en effekt som skyldes tregere eller raskere transport av enkelte ladningsbærere, for eksempel ved hjelp av overflatevakanser eller interstitielle av oksygen, reaksjon med vakansklustere, reaksjon med oksygen i omgivelsene, eller andre defektreaksjoner.

I oppgavens litteraturodel ble det presentert et eksperiment på énkrytaller der antall ladningsbærere ble undersøkt ved ulike støkiometrier under 220 °C. Her ble det vist tegn på isolerte vakanser, ved at antall ladningsbærere skalerte med det dobbelte av understøkiometrien. Ved høy understøkiometri var derimot kun $\frac{1}{4}$ av ladningsbærerne fri. Materialet viste altså tegn på lokalisering av elektroner ved større grad av reduksjon, noe som stemmer med observasjon av W^{5+} i de understøkiometriske fasene. Dette må ses i sammenheng med den store uenigheten i litteraturen om materialet er dominert av ledningsevne i form av små eller store polaroner. Dette kan tyde på at det støkiometriske materialet leder elektroner i form av store polaroner eller båndledningsevne, noe også HSE-beregningene kunne tyde på.

Det er derfor usikkert hvorvidt vakansklustere dominerer eller ei, da dette foreløpig kun er beskrevet ved firepunktsmålinger på en porøs prøve. De fleste ledningsevнемålinger som tidligere er utført på materialet ble utført på énkrytaller, disse viser tydelig isolerte vakanser ved støkiometrisk materiale, og ved reduksjon en overgang til skjærplanstruktur med lokaliserte elektroner. Dersom dette ikke skyldes svakheter ved målingene eller andre reaksjoner, og porøse, polykrytallinske WO_3 -prøver skiller seg fra disse ved å være dominert av vakansklustere, kan dette skyldes effekter i korngrænse eller overflate. Impedansmålinger bør derfor utføres også på en prøve tilsvarende HP-prøven.

8.6 Mulige mekanismer for elektrokromisme

Det er som nevnt i seksjon 3.2.1 beskrevet flere ulike teorier for elektrokromisme i litteraturen. Modeller tilknyttet elektroner lokalisert på wolfram i form av W^{5+} , for eksempel polaronteorien, er mest utbredt. Her beskrives fargeendringen via fangede polarontilstander. Metoden har blitt kritisert for å ikke kunne forklare hvorfor den elektrokromiske effekten krever en viss understøkiometri. Dette henger trolig sammen med hvor lokaliserte elektronene er. HSE-beregningene, og tidligere målinger på materialet, har vist tegn på at ledningsevnen i WO_3 ikke skjer via små polaroner, men heller mer fritt i form av store polaroner, eller i ledningsbånd. Ved høy understøkiometri blir en høy andel av elektronene lokaliserte på W, dette kan stemme med dannelse av skjærplandefekter, som stabiliserer polaronene via strukturendringen. Ved tilførsel av elektroner til mer oksiderte strukturer, vil dette kun føre til frie ledningselektroner, som ikke gir fargeendring. Hvorfor protoner eller andre ioner er nødvendig for mekanismen er mer usikkert. De kan være vesentlig for kinetikken, ved å

fungere som en katalysator. Det kan også være de gir strukturen en nødvendig stabilisering for å opprettholde skjærplanstrukturen ved polaronledning.

Vakansmodellen, som beskrevet i Kapittel 3, med en relaksering av to W^{5+} -tilstander rundt et vakans, kan virke utilstrekkelig ut ifra den utledede defektstrukturen, da det virker som materialet enten består av skjærplan eller oksygenvakansklustere. Derimot kan teorien passe til å beskrive en mekanisme for polaronfanging i skjærplanomgivelse, ettersom fire kantdelende oktaedre sammen gir en tilstand tilsvarende en vakans, med to reduserte W-ioner. Her trenger det ikke å være ladningen på vakansen som forskyver W-ionene, og da også defektnivåene, dette vil skje ved omforming til kantdelende polyedre.

Det kan altså virke som begge modellene beskriver samme situasjon, men på litt ulik måte. Det vesentlige for mekanismen virker å være dannelse av polaroner, som først skjer ved en viss oksygenunderstøkiometri, via omdanning av båndstrukturen til lokaliserte tilstander.

9 Konklusjon

Tidligere utført arbeid, særlig fra DFT, har tydet på at WO_3 er dominert av oksygenvakanser. De eksperimentelle pO_2 -avhengighetene viser at dette ikke kan være tilfelle i form av isolerte oksygenvakanser, til dette er avhengigheten ved lavere temperaturer for stor. Det er tidligere blitt observert skjærplan i materialet ved ulike betingelser, men konsentrasjonen av elektroner fra dannelse av slike vil heller ikke kunne forklare pO_2 -avhengighetene. Derimot stemmer avhengigheten godt med en elektronøytralitet dominert av vakansklustere og elektroner. Vakansklustrene kan være av forskjellig størrelse, men hvis siden disse eksisterer istedenfor, eller i tillegg til, skjærplan, er det sannsynlig at dette er doble vakansklustre, $(2v_o)^{\bullet\bullet}$. Ved høyere temperaturer vil disse splittes i enkelte vakanser, ettersom dette blir mer stabilt. Materialet viser også en tydelig, men svak, effekt ved vannopptak. Dette antas å være protonledningsevne, men ettersom ledningen ved temperaturavhengigheter er lavere i våte omgivelser, må hydratiseringsreaksjonen foregå over to trinn, der den første fører til lavere ledningsevne. Dette skyldes trolig enten ulik transporthastighet av ladningsbærere fra overflaten, eller en strukturendring der protonet fungerer som en katalysator. GGA-beregninger viser at protoner er svært stabile i materialet, og det ble spådd en pO_2 -avhengighet på $-1/10$. At den reelle avhengigheten er tre ganger så bratt, viser at GGA har begrenset nytte for materialet. Selv ved korreksjon av båndgapet vil GGA ikke beskrive materialets båndstruktur korrekt, som virker som består av et-orbitalsbånd, med kun delvis fri elektroner. GGA+U kan heller ikke anbefales for beregninger på WO_3 , og gir mer ukorrekte resultater enn med ren GGA, da ulike U-verdier gir feil båndstruktur, lavere båndgap enn GGA, eller helt ufysiske strukturer. Ved HSE-beregninger ble et-orbitals båndstruktur, med tilstander fra alle wolframatomene observert. Det virker som vakanser ved høyere konsentrasjon lett kan dannes i ulike konfigurasjoner. Dette ser ut til å bestemme lokaliseringen av tilstander, da kun d-orbitaler i et plan nær vakansen bidrar til det hybridiserte orbitalet. Ledningsevnene ser altså ut til å bli mer lokalisert ved vakansdannelse. Dette kan tilsa at små polaroner kun dannes ved høyere oksygenunderstøkiometri i spesielle konfigurasjoner. Dette er støttet opp av tidligere målinger, der det ved høy understøkiometri ble observert et langt lavere antall frie ladningsbærere enn forventet. Dette gir polaronteorien for elektrokromisme en forklaring på hvorfor denne krever redusert WO_3 . Ledningen ved mer støkiometrisk materiale vil skjer i bånd eller delvis lokaliserte bånd, og vil dermed ikke føre

til lokaliserte W^{5+} -tilstander selv ved tilførsel av elektroner. Skjærplanene vil stabilisere de små polaronene ved at oktaedrene blir kantdelende.

9.1 Videre arbeid

Ettersom materialet har vist tegn på protonledningsevne, vil det være interessant å dope med en akseptor, som Nb eller Ta, for å se om effekten kan øke, eller om det kun dannes skjærplan ved alle temperaturer. For å undersøke om noen av de målte egenskapene har sammenheng med skjærplandannelse, kan det være interessant å undersøke prøven som blir målt på med TEM. Dette vil også være nyttig for å sammenlikne prøver med ulike egenskaper grunnet tetthet og syntesemetode. Hotpressede prøver av WO_3 med høy porøsitet har tidligere vært lite studert, men har fremstillingsmetoder som likner på de som er benyttet til filmer som brukes i de fleste applikasjoner. Det er derfor av interesse å studere disse prøvene nøyere, i hvert fall med impedansspektroskopi. Med DFT-beregninger gjenstår det fortsatt mye å undersøke vedrørende materialets defektstruktur. Dette bør gjøres med HSE-beregninger, og ettersom det kun er mulig for relativt små celler, bør det korrigeres for supercellestørrelse. Dette begrenser dessverre de ulike clusterkonfigurasjonene og konsentrasjonene som er mulige å teste ut. I første omgang burde også defekter i ulik ladningstilstand modelleres, da dette kan gi andre resultater med HSE, ettersom disse nå kanskje vil ha tilstander i båndgapet. Utfra dette kan det beregnes en full elektronøytralitet med HSE, som bør stemme bedre med eksperimentelle verdier. I denne bør det inngå ulike defektcluster.

Litteraturliste

1. Deb, S. K., Opportunities and challenges in science and technology of WO₃ for electrochromic and related applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2008, **92**, (2), 245-258.
2. Mortimer, R. J., Electrochromic Materials. *Annual Review of Materials Research*, 2011, **41**, (1), 241-268.
3. Kofstad, P.; Norby, T., *Defects and Transport in Crystalline Solids, Compendium for the Advanced Level Course: Defect Chemistry and Reactions KJM 5120*. Department of Chemistry, University of Oslo, 2012.
4. Norby, T., *Electrical Measurements*. Kjemisk Institutt, UiO, 2011.
5. Norby, T., *Defects and Reaction, Lecture Notes KJM5120*. Department of Chemistry, University of Oslo, 2012.
6. Iijima, S., High-resolution electron microscopy of crystallographic shear structures in tungsten oxides. *Journal of Solid State Chemistry*, 1975, **14**, (1), 52-65.
7. Tilley, R. J. D., The crystal chemistry of the higher tungsten oxides. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 1995, **13**, (1-3), 93-109.
8. Vermeeren, V.; Michiels, L., *Biosensors for Health, Environment and Biosecurity*. 2011.
9. A. Tschöpe, S. Kilassonia, R. Birringer, The grain boundary effect in heavily doped cerium oxide. *Solid State Ionics*, 2004, **173**, (1-4), 57-61.
10. Cullity, B. D., *Elements Of X Ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company, Inc.: 1956.
11. Akbari, B.; Pirhadi Tavandashti, M.; Zandrahimi, M., Particle Size Characterization of Nanoparticles - A Practical Approach. *Iranian Journal of Materials Science & Engineering*, 2011, **8**, (2).
12. Løvvik, O. M.; Helgesen, G., *Lecture Notes and Summary FYS-MENA 3110/4110* Department of Physics, U. o. O., Ed. 2009.
13. Thomas, L. H., The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1927, **23**, (5), 542-548.
14. Lieb, E. H. S. B., The Thomas-Fermi theory of atoms, molecules and solids. *Advances in Mathematics*, 1977, **23**, (1), 22-116.
15. Perdew, J. P.; Wang, Y., Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, 1992, **45**, (23), 13244-13249.
16. Perdew J, B. K., Ernzerhof M, Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, 1996, **77**, (18).
17. Bjørheim, T. S., Hydrogen in Oxides. *PhD Thesis*, 2012.

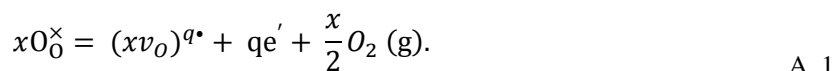
18. Woodward, P. M.; Sleight, A. W.; Vogt, T., Ferroelectric Tungsten Trioxide. *Journal of Solid State Chemistry*, 1997, **131**, (1), 9-17.
19. Diehl, R.; Brandt, G.; Salje, E., The crystal structure of triclinic WO₃. *Acta Crystallographica Section B*, 1978, **34**, (4), 1105-1111.
20. Vogt, T.; Woodward, P. M.; Hunter, B. A., The High-Temperature Phases of WO₃. *Journal of Solid State Chemistry*, 1999, **144**, (1), 209-215.
21. Kehl, W. L.; Hay, R. G.; Wahl, D., The Structure of Tetragonal Tungsten Trioxide. *Journal of Applied Physics*, 1952, **23**, (2), 212-215.
22. Loopstra, B. O.; Rietveld, H. M., Further refinement of the structure of WO₃. *Acta Crystallographica Section B*, 1969, **25**, (7), 1420-1421.
23. Tansaki, S., Crystal Structure of Monoclinic Tungsten Trioxide at Room Temperature. *Journal of Physics Society Japan*, 1960, **15**, 573-581.
24. Salje, E., The orthorhombic phase of WO₃. *Acta Crystallographica Section B*, 1977, **33**, (2), 574-577.
25. Fait, M. J. G.; Lunk, H. J.; Feist, M.; Schneider, M.; Dann, J. N.; Frisk, T. A., Thermal decomposition of ammonium paratungstate tetrahydrate under non-reducing conditions: Characterization by thermal analysis, X-ray diffraction and spectroscopic methods. *Thermochimica Acta*, 2008, **469**, (1-2), 12-22.
26. Allpress, J. G.; Tilley, R. J. D.; Sienko, M. J., Examination of substoichiometric WO_{3-x} crystals by electron microscopy. *Journal of Solid State Chemistry*, 1971, **3**, (3), 440-451.
27. Berak, J. M.; Sienko, M. J., Effect of oxygen-deficiency on electrical transport properties of tungsten trioxide crystals. *Journal of Solid State Chemistry*, 1970, **2**, (1), 109-133.
28. Migas, D. B.; Shaposhnikov, V. L.; Rodin, V. N.; Borisenko, V. E., Tungsten oxides. I. Effects of oxygen vacancies and doping on electronic and optical properties of different phases of WO₃ *Journal of Applied Physics*, 2010, **108**, (9).
29. McColm, I. J.; Steadman, R.; Wilson, S. J., Iron-Promoted Phases in the Tungsten-Oxygen System. *Journal of Solid State Chemistry*, 1978, **23**, (1-2), 33-42.
30. Barabanenkov, Y. V. k., M.D.; Zakharov, N.D.; Zibrov, I.P.; Popov, A.I.; Filonenko, V.P. , The structure of WO_{2.625} (W₃₂O₈₄). *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, 1992, **37**, (1), 19-24.
31. Sundberg, M.; Zakharov, N. D.; Zibrov, I. P.; Barabanenkov, Y. A.; Filonenko, V. P.; Werner, P., Two high-pressure tungsten oxide structures of W₃O₈ stoichiometry deduced from high-resolution electron microscopy images. *Acta Crystallographica Section B*, 1993, **49**, (6), 951-958.
32. Viswanathan, K.; Brandt, K.; Salje, E., Crystal structure and charge carrier concentration of W₁₈O₄₉. *Journal of Solid State Chemistry*, 1981, **36**, (1), 45-51.
33. Dobson, M. M.; Tilley, R. J. D., A new pseudo-binary tungsten oxide, W₁₇O₄₇. *Acta Crystallographica Section B*, 1988, **44**, (5), 474-480.
34. Jian Chen, D. L., Weihong Zhang, Fangyan Xie, Jun Zhou, Li Gong, Xiao Liu, Shaozhi Deng and Ningsheng Xu, Synthesis and Raman Spectroscopic Study of W₂₀O₅₈ Nanowires *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2008, **41**, (11).

35. Sundberg, M., The Crystal and Defect Structures of $W_{25}O_{73}$, a Member of the Homologous Series W_nO_{3n-2} . *Acta Crystallographica Section B*, 1976, **32**, (7), 2144-2149.
36. Millner, T.; Neugenbauer, J., Volatility of the Oxides of Tungsten and Molybdenum in the Presence of Water Vapour. *Nature*, 1949, **163**.
37. He, T.; Yao, J., Photochromic materials based on tungsten oxide. *Journal of Materials Chemistry*, 2007, **17**, (43), 4547-4557.
38. Lee, S.; Cheong, H. M.; Tracy, C. E.; Mascarenhas, A.; Czanderna, A. W.; Deb, S. K., Electrochromic Coloration Efficiency of α - WO_{3-y} Thin Film as a Function of Oxygen Deficiency. *Applied Physics Letters*, 1999, **75**, (11), 1541-1543.
39. Faughnan, B. W.; Crandall, R. S.; Heyman, P. M., Electrochromism in WO_3 Amorphous Films. *R.C.A. Review*, 1975, **36**, (1), 177-197.
40. Wittwer, V.; Schirmer, O. F.; Schiotter, P., Disorder Dependence and Optical Detection of the Anderson Transition in Amorphous $HxWO_3$ Bronzes. *Solid State Communications*, 1978.
41. Salje, E.; Guttle, B., Anderson transition and intermediate polaron formation in WO_{3-x} Transport properties and optical absorption. *Philosophical Magazine*, 1984, **50**, (5), 607-620.
42. El-Nahass, M. M.; Ali, H. A. M.; Saadeldin, M.; Zaghlol, M., AC conductivity and dielectric properties of bulk tungsten trioxide (WO_3). *Physica B: Condensed Matter*, 2012, **407**, (22), 4453-4457.
43. Ramzan, M.; Brydson, R., Characterization of sub-stoichiometric tungsten trioxide (WO_{3-X}) using impedance spectroscopy. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2005, **118**, (2), 322-331.
44. Labidi, A.; Jacolin, C.; Bendahan, M.; Abdelghani, A.; Guérin, J.; Aguir, K.; Maaref, M., Impedance spectroscopy on WO_3 gas sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2005, **106**, (2), 713-718.
45. Gillet, M.; Lemire, C.; Gillet, E.; Aguir, K., The Role of Surface Oxygen Vacancies Upon WO_3 Conductivity. *Surface Science*, 2003, **532-535**, (0), 519-525.
46. Ingham, B.; Hendy, S. C.; Chong, S. V.; Tallon, J. L., Density-functional studies of tungsten trioxide, tungsten bronzes, and related systems. 2008.
47. M. Schulz, O. M., H. Weiss, *Landolt-Börnstein New Book Series: Semiconductors*. In *Physics of Non-Tetrahedrally Bonded Binary Compounds III*, Springer: 2000.
48. Al Mohammad, A.; Gillet, M., Phase transformations in WO_3 thin films during annealing. *Thin Solid Films*, 2002, **408**, (1-2), 302-309.
49. Luo, J. Y.; Xu, N. S.; Zhao, F. L.; Deng, S. Z.; Tao, Y. T., Ultraviolet superfluorescence from oxygen vacancies in WO_{3-x} nanowires at room temperature. *Journal of Applied Physics*, 2011, **109**, (2), 024312-5.
50. Lindan, P.; Duplock, E.; Zhang, C.; Thomas, M.; Chatten, R.; Chadwick, A., The interdependence of defects, electronic structure and surface chemistry. *Dalton Transactions*, 2004, **0**, (19), 3076-3084.
51. Shi, S.; Xue, X.; Feng, P.; Liu, Y.; Zhao, H.; Wang, T., Low-temperature synthesis and electrical transport properties of $W_{18}O_{49}$ nanowires. *Journal of Crystal Growth*, 2008, **310**, (2), 462-466.

52. Migas, D. B.; Shaposhnikov, V. L.; Borisenko, V. E., Tungsten oxides. II. The metallic nature of Magn[e-acute]li phases. *Journal of Applied Physics*, 2010, **108**, (9), 093714-6.
53. Chatten, R.; Chadwick, A. V.; Rougier, A.; Lindan, P. J. D., The Oxygen Vacancy in Crystal Phases of WO₃. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, **109**, (8), 3146-3156.
54. Lambert-Mauriat, C. V. O., Density-functional study of oxygen vacancies in monoclinic tungsten oxide *Journal of Physics Condensed Matter*, 2006, **18**.
55. Wang, F.; Di Valentin, C.; Pacchioni, G., Electronic and Structural Properties of WO₃: A Systematic Hybrid DFT Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115**, (16), 8345-8353.
56. Hautier, G.; Ong, S. P.; Jain, A.; Moore, C. J.; Ceder, G., Accuracy of density functional theory in predicting formation energies of ternary oxides from binary oxides and its implication on phase stability. *Physical Review B*, 2012, **85**, (15), 155208.
57. Huang, K., Controllable Synthesis of Hexagonal WO₃ Nanostructures and Their Application in Lithium Batteries *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2008, **41**, (15).
58. Payne, M. C.; Teter, M. P.; Allan, D. C.; Arias, T. A.; Joannopoulos, J. D., Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of Modern Physics*, 1992, **64**, (4), 1045-1097.
59. Alkauskas, A.; Pasquarello, A., Band-edge problem in the theoretical determination of defect energy levels: The O vacancy in ZnO as a benchmark case. *Physical Review B*, 2011, **84**, (12), 125206.
60. Hempelmann, R.; Soetratmo, M.; Hartmann, O.; Wäppling, R., Muon diffusion and trapping in proton conducting oxides. *Solid State Ionics*, 1998, **107**, (3-4), 269-280.

Vedlegg A – Utregning av pO_2 -avhengighet for et generelt vakanscluster

For å regne ut mulige vakansclusterstørrelser og ladninger som passet til ulike pO_2 -avhengigheter, ble dannelse av et generelt cluster $(xv_o)^q$ av x vakanser med total ladning q betraktet. Clusteret har dannelsesreaksjon:



På linje med dannelse av enkle oksygenvakanser. Dette gir en likevektskonstant:

$$K_{(xv_o)^{q\bullet}} = [(xv_o)^{q\bullet}] \times n^q \times pO_2^{\frac{x}{2}}. \quad A. 2$$

Det blir antatt en dominerende likevekt mellom elektroner og vakansclusterne:

$$n = q[(xv_o)^{q\bullet}], \quad A. 3$$

som gir det forenklete uttrykket:

$$K_{(xv_o)^{q\bullet}} = \frac{1}{q} n^{q+1} \times pO_2^{\frac{x}{2}}. \quad A. 4$$

Dette kan nå løses med hensyn på n :

$$n = q[(xv_o)^{q\bullet}] = qK_{(xv_o)^{q\bullet}}^{\frac{1}{(q+1)}} \times pO_2^{-\frac{x}{2(q+1)}} \quad A. 5$$

Ledningsevnen til et materiale dominert av vakansclusterne og elektroner vil altså ha logaritmisk stigningstall $-\frac{x}{2(q+1)}$ av pO_2 .